

## Abstract of Korean patent registration No. 210727

This invention relates to the method for producing polyvinyl alcohol polymer with high strength and high wet heat resistance which comprises drawing the spinning yarn obtained by spinning the polyvinyl alcohol polymer solution with the draw ratio of at least 15, dry heat drawing the spinning yarn containing acetal compounds of aromatic dialdehyde as the crosslinker in time of preparing the polyvinyl alcohol fiber, and crosslinking by the acid.

(19) 대한민국특허청(KR)(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> D01F 6/14(51) Int. Cl. <sup>6</sup> D01F 6/14		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자 일(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	1999년09월01일 10-0210727 1999년04월28 1999년09월01일 10-0210727 1999년04월28일
(21) 출원번호(21) 출원 번호 (22) 출원일자(22) 출원 일자 번역문제출일자 (86) 국제출원번호 번역문제출일자 (86) 국제출원일자(86) 국제출원번호	10-1997-070295110-1997-0702 951 1997년05월03일 1997년05월03 일 1997년05월03일 PCT/JP 96/022931997년05월03 일 1996년08월 14일PCT/JP 96/02293	(65) 공개번호(65) 공개번호 (43) 공개일자(43) 공개일자 (87) 국제공개번호 (87) 국제공개일자(87) 국제공개번호	특 1997-0707330 특 1997-0707330 1997년 12월01일 1997 년 12월01일 WO 1997/09472 1997년03월 13일WO 1997/09472(87) 국제공 개일자 1997년03월 13일

(81) 지정국(86) 국제출원일자	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드
(30) 우선권주장(81) 지정국	95-27921 식원 1995년 09월 05일 일본(JP) EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 아일랜드 캐나다 중국 대한민국 미국
(73) 특허권자(30) 우선권주장	가부시키가이샤 구라레 나카무라 하사오 일본국 오카야마켄 구라시킴시 사카즈 1621 95-227921 1995년 09월 05일 일본(JP)
(72) 발명자(73) 특허권자	사노 히로후미 일본 오카야마켄 쿠라시킴시 사카즈 1621반지 사노 도모유키 일본 오카야마켄 오카야마시 카이간도리 1초메 2반 1고 마야하라 미쓰로 일본 오카야마켄 오카야마시 카이간도리 1초메 2반 1고 히토미 요시노리 일본 오카야마켄 오카야마시 카이간도리 1초메 2반 1고 시미즈 아키라 일본 오카야마켄 쿠라시킴시 사카즈 2045반지 1 안도 유스케 일본 오카야마켄 쿠라시킴시 사카즈 2045반지 1 스무라 히로시 일본 오카야마켄 쿠라시킴시 사카즈 2045반지 1가부시키가이샤 구라레 나카무라 하사오 일본국 오카야마켄 구라시킴시 사카즈 1621
(74) 대리인(72) 발명자	이병호, 최달용 사노 히로후미 일본 오카야마켄 쿠라시킴시 사카즈 1621반지 사노 도모유키 일본 오카야마켄 오카야마시 카이간도리 1초메 2반 1고 마야하라 미쓰로 일본 오카야마켄 오카야마시 카이간도리 1초메 2반 1고 히토미 요시노리 일본 오카야마켄 오카야마시 카이간도리 1초메 2반 1고 시미즈 아키라 일본 오카야마켄 쿠라시킴시 사카즈 2045반지 1 안도 유스케 일본 오카야마켄 쿠라시킴시 사카즈 2045반지 1 스무라 히로시 일본 오카야마켄 쿠라시킴시 사카즈 2045반지 1

심사관 : 민동식(74) 대리인 이병호, 최달용

(54) 내열수성이 우수한 폴리비닐 알콜계 섬유 및 이의 제조방법심사관 : 민동식

#### 요약

폴리비닐 알콜계 중합체 용액을 방사하여 수득한 방사 원사를 전체 연신배율 15배 이상의 연신을 실시하고 폴리비닐 알콜계 섬유를 제조할 때 탄소수 6 이상의 지방족 디알데히드의 아세탈 화합물을 가교제로서 함유하는 방사 원사를 건열 연신한 다음, 산을 사용하여 온화한 가교처리 조건하에서 가교 처리함으로써 섬유 제조시에 가교제가 연신시의 열로써 산화되는 경우가 거의 없으며, 또한 건열 연신시에 가교제가 비산되는 것이 적으며, 또한 가교제가 섬유 내부까지 침투하여 섬유 표면 뿐만 아니라 섬유 내부까지 충분히 가교된 고강력, 고내습열성 폴리비닐 알콜계 섬유가 수득된다.

#### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 섬유 표면 뿐만 아니라 섬유 내부까지 충분히 가교되어 있음으로써 내열수성이 매우 우수한 폴리비닐 알콜(이하, PVA라고 약칭한다)계 섬유에 관한 것이다. 특히, 본 발명의 섬유는 섬유를 고온의 열수욕에서 염색처리하는 경우나, 보강 섬유로서 첨가되어 있는 시멘트 제품의 강도를 높이기 위해 고온의 오토클레이브 속에서 수증기 양생을 실시하는 경우에 섬유 내부까지 충분히 가교되어 있음으로써 섬유 말단면으로부터 PVA가 거의 용출되지 않는 동시에 강도가 충분한 PVA 섬유에 관한 것이다.

## 배경기술

PVA계 섬유는 범용 섬유 중에서 가장 고강력 고탄성율을 갖는 동시에 접착성이나 내알칼리성이 양호하므로, 특히 석면 대체의 시멘트 보강재로서 각광을 받고 있다. 그러나 PVA계 섬유는 내열수성(내습열성이라고도 한다)이 결핍되고 일반 산업자재나 의류용 자재로서 사용된다고 해도 용도가 제한되어 있다. 예를 들면, PVA계 섬유를 시멘트 보강재로서 사용하는 경우에 시멘트 제품을 고온 조건하에서 오토클레이브 양생할 수 없다는 문제점이 있다. 현재 시멘트 제품의 보강 섬유로서 PVA계 섬유가 사용되는 경우에는 어쩔 수 없이 실온 또는 저온 가열조건에서 오토클레이브 양생에 의지하게 되어 시멘트 제품의 치수 안정성이나 강도가 충분하지 않은 동시에 양생 일수가 길어진다고 하는 문제점이 있다.

또한, PVA계 섬유를 폴리에스테르계 섬유와의 혼방 제품에 사용하는 경우에는, PVA계 섬유의 내열수성 불량 때문에 폴리에스테르 섬유의 염색방법으로서 일반적으로 사용되고 있는 분산 염료를 사용하여 120℃ 내지 130℃의 고온 수용액 속에서 염색하는 방법을 사용할 수 없으며, 이러한 점에서도 의류용으로 PVA계 섬유를 사용하는 것이 크게 제한받고 있다.

한편, 고온 오토클레이브 양생에 탄소섬유가 일부 사용되고 있지만, 탄소섬유는 시멘트 매트릭스와의 접착성이 나빠서 보강 효과가 부족한 동시에 가격이 비싸다는 등의 문제점이 있다.

PVA계 섬유의 내열수성을 높이는 시도는 오래 전부터 수행되고 있으며, 예를 들면, 일본국 특허공보 제(소)30-7360호 또는 제(소)36-14565호에는, 포르말린을 사용하여 PVA의 수산기끼리를 포르말린으로 가교 반응(포르말화)시킴으로써 소수화하는 방법, 그리고 이러한 방법으로 수득한 섬유는 염색이나 세탁에 견딜 수 있는 내열수성이 있는 것으로 기재되어 있다. 그러나, 이들 방법으로 수득한 PVA계 섬유는, 본 발명에서 필요로 하는 바와 같은, 즉 고온 오토클레이브 양생에 견딜 수 있는 고도한 내열수성이 없으며, 또한 강도도 낮다.

또한, 일본국 공개특허공보 제(소)63-120107호에는, 고강력 PVA계 섬유를 포르말화하는 방법이 기재되어 있는데, 포르말화도가 5 내지 15%로 낮으며 PVA계 섬유의 비결정 영역의 극히 일부가 포르말화에 의해 소수화되어 있는데 불과하여 내열수성은 충분하지 않으며 반복하여 장기간 동안 습열에 노출되는 산업자재나 고온 오토클레이브 양생되는 보강재에는 도저히 사용할 수 없다.

한편, 일본국 공개특허공보 제(평)2-133605호(참조: 대응 유럽 특허 제351046호 및 대응 미합중국 특허 제5283281호) 또는 일본국 공개특허공보 제(평)1-207435호에는, PVA계 섬유에 아크릴산계 중합체를 배합하여 PVA의 수산기를 가교하거나 섬유 표면에 유기계 과산화물이나 이소시아네이트 화합물, 우레탄 화합물, 에폭시 화합물 등을 제공하여 PVA의 수산기를 가교시켜 내열수성을 높이는 방법이 기재되어 있다. 그러나, 아크릴산계 중합체에 의한 가교는 에스테르 결합이므로, 시멘트의 알칼리로 용이하게 가수분해되어 그 효과를 상실하고, 또한 기타 가교제도 섬유 표면의 가교이므로, 오토클레이브 양생중이나 반복하여 습열에 노출될 때에 섬유의 중심부로부터 팽윤, 용해가 일어나는 등의 문제점을 내포하고 있다.

기타로 산을 사용하여 탈수가교함으로써 내습열성을 향상시키는 방법이 일본국 공개특허공보 제(평)2-84587호 또는 제(평)4-100912호 등에 공지되어 있는데, 본 발명자들이 추가 시험한 바, 섬유 내부까지 가교시키려고 하면 PVA계 섬유의 분해가 심하게 일어나고 섬유 강도가 현저하게 저하되는 것으로 판명됐다.

한편, 디알데히드 화합물에 의한 가교는 일본국 특허공보 제(소)29-6145호 또는 제(소)32-5819호 등에 명확하게 기재되어 있지만, 디알데히드 화합물과 반응 촉매인 산의 혼합액에서 후처리하므로, 섬유 분자가 고도로 배향 결정화된 고강력 PVA계 섬유에서는 디알데히드 화합물이 섬유 내부까지 침투하기 어려워서 섬유 내부의 가교가 곤란하였다.

또한, 일본국 공개특허공보 제(평)5-163609호에는, 디알데히드 화합물을 방사 원사에 제공하고 고배율로 건열 연신한 뒤에 산 처리하여 섬유 내부에 가교를 생기게 하는 것이 기재되어 있으며, 구체적으로 기재되어 있는 디알데히드 화합물은 탄소수 6 이하의 지방족 알데히드 화합물이나 방향족계의 디알데히드 화합물이다. 그러나, 탄소수가 적은 지방족 디알데히드의 경우에는 모처럼 원사에 제공된 이들 디알데히드 화합물이 건열 연신시에 원사로부터 발산되어 섬유에는 충분하게 잔류되지 않으며 내열수성에 효과적인 PVA계 분자간의 가교(분자간 가교)가 적다는 문제가 있다. 한편, 방향족계의 디알데히드 화합물을 사용하는 경우에는, 방향족인 것보다 디알데히드 화합물이 입체 장애로 내부 침투가 어려운 동시에 강도 저하가 일어나기 쉬운 등의 문제점이 있다. 따라서, 상기한 방법으로도 내열수성과 고강도의 양쪽을 충분하게 만족시키지 않는다. 또한, 당해 공보에는, 반응성이 높은 디알데히드 화합물의 경우에는, 디알데히드 화합물은 알콜로 아세탈화시킬 수 있다고 기재되어 있으며, 이의 대표적인 예로서 말론디알데히드(탄소수 3의 지방족 디알데히드)를 메탄올로 아세탈화한 화합물, 즉 테트라메톡시프로판이 기재되어 있다. 그러나, 반응성이 높은 디알데히드 화합물은 일반적으로 탄소수가 적은 말론디알데히드와 같은 디알데히드 화합물이며, 이러한 디알데히드 화합물의 아세탈화물의 경우에는 상기한 지방족 디알데히드 화합물의 경우와 동일하게 건열 연신시킬 때에 디알데히드 화합물의 아세탈화물이 발산되기 쉬우며, 따라서 충분한 가교반응이 형성되지 않으며, 또한 탄소수가 적은 디알데히드 화합물의 경우, 분자내 가교가 일어나기 쉬우며 내열성 향상에 필요한 분자간 가교가 생기기 어렵다는 문제점도 있다.

또한, 본 출원인은 건열 연신한 PVA 섬유에 일본국 공개특허공보 제(평)5-163609호에 기재된 디알데히드 화합물을 섬유 내부까지 침투시킨 다음, 모노알데히드와 가교 촉매를 함유하는 욕에 침지하여 가교반응을 일으킴으로써 섬유 내부까지 가교된, 내열수성이 우수한 PVA계 섬유가 수득되고 이러한 가교 PVA계 섬유는 160℃의 오토클레이브 양생에 견딜 수 있는 섬유인 것을 밝혀내어 특허출원을 하여, 당해 출원이 일본국 공개특허공보 제(평)2-263311호로서 공개되어 있다(참조: 대응 유럽 특허 제520297호 및 미합중국 특허 제5380588호). 확실히 본 방법을 사용하면 섬유 내부까지 가교된 내열수성이 우수한 PVA계 섬유를 수득할 수 있게 되지만, 본 방법에서는 건열 연신이 종료된 후에 이른바 결정 배향이 완료된 후의 PVA계 섬유에 디알데히드 화합물을 제공함으로써 섬유 내부까지 디알데히드 화합물이 충분하게 침투되지 않으며, 따라서 수득된 섬유를 170℃ 이상에서 오토클레이브 양생하면 섬유가 용출된다고 하는 문제점이

생긴다.

이상 요약하면 종래부터 공지된, 섬유 내부까지 가교제를 침투시키기 위해 섬유가 결정 배향화되지 않은 건열 연신 전에 가교제를 섬유에 제공하는 방법의 경우에는, 모처럼 침투시킨 가교제가 다음에 건열 연신시킬 때에 섬유로부터 비산되어 버리거나 산화되어 버리고, 그 결과, 충분한 가교반응이 생기지 않으며, 한편 건열 연신을 실시한 후의 섬유에 가교제를 제공하는 경우에는 섬유 내부까지 가교제가 침투하기 어려우며 섬유 내부에 충분한 가교가 형성되지 않는다는 문제점이 있다.

#### 발명의 상세한 설명

본 발명은 높은 강도를 유지시키는 동시에 내열수성 향상에 효과적인 분자간 가교를 섬유 내부까지 생기게 하고 또한 가교제가 건열 연신시의 열에 의해 거의 산화되지 않으며 또한 연신할 때에 가교제가 비산되는 경우가 적은 방법 및 이에 따라 수득되는 고강력, 고내열수성 PVA계 섬유에 관한 것이다.

본 발명자들은 특정한 디알데히드 화합물을 가교제로서 사용하고 특정한 방법으로 가교시킴으로써 종래 기술로는 수득할 수 없었던 내열수성, 고강도 PVA계 섬유를 수득할 수 있음을 밝혀내어 본 발명에 도달했다.

즉, 본 발명은 탄소수 6 이상의 지방족 폴리알데히드의 아세탈화물에 의해 가교되어 있고 내부 가교지수(CI)와 섬유의 인장강도(DT)가 하기 수학적(1) 내지 (3)을 만족시키고 있는 PVA계 섬유이다.

$$CI \geq 86.5 - 2 \times 10^{-6} \times (DT)^{5.8}$$

$$CI \geq 75$$

$$DT \geq 5g/d$$

또한, 본 발명은 PVA계 중합체 용액을 방사하고 습연신하여 수득되는 PVA계 섬유에 탄소수 6 이상의 지방족 폴리알데히드의 아세탈화물을 함유시킨 다음, 건열 연신시켜 섬유의 인장강도를 10g/d 이상으로 한 다음, 하기 수학적(4)을 만족시키는 황산 수용액 욕에서 처리함을 특징으로 하는 PVA계 섬유의 제조방법이다.

$$137/C^{0.05-52} \leq T \leq 137/C^{0.05-32}$$

상기식에서,

C는 황산 수용액 욕의 황산 농도(g/l)이며,

T는 처리 온도(℃)이다.

#### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에서 규정하는 내부 가교지수(CI)와 섬유의 인장강도(DT)의 관계를 도시한 도면이다. 도면에서 사선으로 도시한 부분이 본 발명의 범위이다. 도 1에는, 동시에 일본국 공개특허공보 제(평)5-263311호(참조: 대용 유럽 특허 제520297호 및 미합중국 특허 제5380588호)의 방법을 사용하여 수득한 가교 PVA계 섬유의 값 및 일본국 공개특허공보 제(평)2-133605호(참조: 대용 유럽 특허 제351046호 및 대용 미합중국 특허 제5283281호)에서 수득한 가교 PVA계 섬유의 값도 아울러 기재한다. 이러한 결과로부터 본 발명의 섬유가 공지된 가교 PVA계 섬유에 비하여 내부 가교가 훨씬 높으며 내열수성이 우수한 것임을 이해할 수 있다.

#### 실시예

하기에 본 발명에 관해 상세하게 설명한다.

우선 본 발명에서 말하는 PVA계 중합체란 정도 평균 중합도가 1500 이상이며 비누화도가 98.5몰% 이상, 바람직하게는 비누화도가 99.0몰% 이상인 것이다. PVA계 중합체의 평균 중합도가 높을수록 결정 사이를 연결하는 결합 분자의 수가 많은 동시에 결정으로 되는 분자 말단수가 적어지므로, 고강도, 고탄성율, 고내열수성을 얻기 쉬워서 바람직하며, 특히 중합도 1,700 이상이 바람직하며, 보다 바람직하게는 2,000 이상이다. 단, 중합도 30,000을 초과하는 PVA계 중합체는 일반적으로 제조하기가 어려우며 공업적 생산이라는 점에서는 반드시 적합하다고 할 수 없다.

또한, 에틸렌, 알릴알콜, 이타콘산, 아크릴산, 무수 말레산과 이의 개환물, 아릴설폰산, 피발산비닐과 같은 지방산 비닐 에스테르, 비닐 피롤리돈이나 상기한 이온성 기의 일부 또는 전량 중화물 등의 변성 단위로 변성된 PVA계 중합체도 포함된다. 변성 단위의 양은 2몰% 이하가 바람직하며, 보다 바람직하게는 1몰% 이하이다.

PVA계 중합체를 방사하기 위해서는, 우선 PVA계 중합체를 용제에 용해하고 탈포하여 방사 원액을 수득한다. 이때의 용제로서는, 예를 들면, 글리세린, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 부탄디올 등의 다가 알콜류나 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 디에틸렌트리아민, 물 및 이들의 물

이상의 혼합 용매 등을 들 수 있다. 특히 디메탈설펍사이드나 글리세린, 에틸렌 글리콜 등의 다가 알콜류가 응고욕에 투입될 때에 균일한 겔 구조를 생성하고, 그 결과, 고강도의 섬유가 수득되는 점에서 바람직하다.

또한, PVA계 중합체를 용제에 용해시킨 방사 원액에는 봉산, 계면활성제, 분해 억제제, 각종 안정제, 염료, 안료 등이 첨가될 수 있다. 단, 방사성이나 연신성을 악화시키는 것은 바람직하지 않다.

방사 원액 중의 PVA계 중합체 농도로서는 5 내지 50중량%가 바람직하며, 특히 습식 방사방법 또는 건습식 방사방법을 사용하는 경우에는 5 내지 20중량%, 또는 건식 방사방법을 사용하는 경우에는 10 내지 50중량%가 바람직하다. 또한, 방사 원액의 온도로서는 100 내지 230℃가 일반적이다.

이와 같이하여 수득한 방사 원액을 습식, 건식, 건습식 중의 어느 하나의 방사방법으로 방사하여 고화시킨다. 습식 또는 건습식 방사방법에서는 응고욕에서 고화하여 섬유화시키는데, 이때 응고욕액으로는 메탄올, 에탄올 등의 알콜류, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 등의 케톤류, 알칼리 수용액, 알칼리 금속염 수용액 등 또는 이들의 혼합액이 사용된다. 또한, 응고에서 용제 추출을 천천히 실시하여 균일한 겔 구조를 생성시키고 보다 높은 강도와 내열수성을 수득하기 위해 당해 응고욕액에 방사 원액을 구성하는 용제를 10중량% 이상 혼합시키는 것이 바람직하다. 특히 메탄올로 대표되는 알콜과 원액 용매와의 중량비가 9/1 내지 6/4인 혼합 용매가 바람직하다. 또한, 응고욕액을 20℃ 이하로 하여 토출된 방사 원액을 급냉시키는 것도 균일한 미결정 구조의 겔, 즉 고강도 섬유를 수득할 수 있어 바람직하다. 또한 응고욕 온도를 10℃ 이하로 하면 응고 스트랜드가 더욱 균질해지므로 바람직하다.

이와 같이 하여 고화된 섬유는 섬유 사이의 교착을 적게 하고 그 후의 건열 연신을 용이하게 하기 위해 용제를 함유한 상태에서 2배 이상의 습연신을 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 응고욕액이 알칼리 수용액 또는 알칼리를 함유하는 액의 경우에는 습연신 전에 장력하에서 중화를 실시하는 것이 바람직하다. 이어서, 용제 추출을 실시하는데, 추출제로서는 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 1급 알콜류, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 프로필 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 등의 케톤류나 디메틸 에테르, 메틸 에틸 에테르 등의 에테르류 및 물 등이 사용된다. 계속해서 필요에 따라 유제 등을 제공하여 당해 추출 섬유를 건조시킨다. 건식 방사 방법의 경우에는 추출제를 사용하지 않고 방사시 및 방사후에 당해 용제를 증발시켜 건조 스트랜드를 수득한다.

본 발명의 가장 커다란 특징점의 하나는 탄소수 6 이상의 지방족 디알데히드의 아세탈화물을 가교제로서 사용하는 점에 있다. 그리고 이러한 아세탈화물을 방사에서 건조까지의 사이의 어느 공정 중의 하나에서 방사 원사에 제공하여 방사 원사의 내부까지 당해 아세탈화물을 침투시키는 점에 있다. 탄소수 6 이상의 지방족 디알데히드의 아세탈화물은 섬유를 건열 연신시킬 때 열로 인해 섬유 내부로부터 비산되는 경우가 적으며, 연신 후에도 섬유 내부에 잔존하여, 170 내지 180℃의 오토클레이브 양생에 견딜 수 있는 내열수성이 달성되기에 충분한 가교 결합을 일으킨다. 또한, 이러한 아세탈화물이라도 섬유를 건조시킨 후에 제공하는 경우에는 아세탈 화합물의 분자량이 크므로 섬유 내부까지 침투하기 어려우며 섬유 표면이 일방적으로 가교되므로 내열수성의 점에서 충분히 만족할 수 있는 것을 수득하기가 어렵다.

상기한 점으로부터 본 발명에서는 가교제로서 종래부터 사용되고 있는 가교제에 비하여 분자량이 큰 탄소수 6 이상의 지방족 디알데히드의 아세탈화물을 사용하고 또한 이러한 가교제를 방사에서 건조까지의 사이의 어느 공정 중의 하나에서 방사 원사에 제공하며, 그 결과, 하기의 특정 가교 처리 조건과 더불어 종래에는 수득할 수 없었던 170 내지 180℃의 오토클레이브 양생에 견딜 수 있는 PVA계 섬유를 수득할 수 있었던 것이다.

특히 본 발명에서 아세탈화물의 바람직한 제공방법은 추출욕의 알콜이나 케톤류 등에 아세탈화물을 첨가 용해하고 추출욕을 동과중인 팽윤 상태의 스트랜드 속에 아세탈화물을 침투시키는 방법이며, 본 방법을 사용하면 섬유 내부까지 용이하게 아세탈화물이 침투하게 된다. 따라서, 본 발명에서는 방사 방법으로서 추출욕을 사용하는 습식 방사방법 또는 건습식 방사방법을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 말하는 탄소수 6 이상의 지방족 알데히드의 아세탈화물로서는, 예를 들면, 헥산디알, 헵탄디알, 옥탄디알, 노난디알, 데칸디알, 2,4-디메틸헥산디알, 5-메틸헵탄디알, 4-메틸옥탄디알 등의 탄소수 6 이상의 디알데히드류 및 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 등의 알콜류를 반응시켜 양쪽 말단 또는 한쪽 말단을 아세탈화한 화합물이며, 바람직하게는 비점이 230℃ 이상, 보다 바람직하게는 260℃ 이상이다. 또한, 탄소수가 14를 초과하는 지방족 디알데히드의 경우에는 가교 반응이 일어나기 어려운 동시에 분자 배향을 억제하여 고강도를 얻기 어려워서 바람직하지 않다. 한편, 탄소수 5 이하의 지방족 디알데히드의 경우에는 건열 연신할 때 아세탈화물이 비산하여 충분한 양의 아세탈화물이 섬유 내부에 잔존하지 않으며, 그 결과, 내열수성이 충분한 PVA계 섬유가 수득되지 않으며, 또한 아세탈화물이 건열 연신될 때 산화되어 산으로 되며, 이것이 PVA를 분해시키거나 이것이 가교반응의 촉매로서 작용하여 건열 연신할 때 가교반응이 일어나서 연신되기 어려워지고 충분한 강도가 수득되지 않아 본 발명의 목적을 달성할 수 없다.

또한, 지방족 이외의 디알데히드화물, 예를 들면, 방향족 디알데히드의 아세탈화물인 경우에는 입체 장애로 인해 섬유 내부로 아세탈화물이 침투하기 어려운 동시에 강도 저하가 일어나기 쉬우므로, 본 발명의 목적을 달성할 수 없다. 또한 아세탈화물이 아닌 산화, 즉 디알데히드 그 자체를 사용하는 경우에도 상기한 것과 동일하게 열연신할 때 디알데히드가 산화되어 카복실산으로 되고 이것이 PVA를 분해시키거나 연신할 때 가교반응이 일어나서 고배율 연신을 실시하는 것이 어려워지고 고강도의 섬유를 수득하기 어렵다. 또한, 건열 연신할 때 디알데히드가 비산하기 쉬우며 악취의 관점에도 문제가 있다.

이와 같이 지방족 디알데히드의 경우에는 건열 연신 조건에서 열과 산소에 의해 산화되어 카복실산으로 전환되고, 연신할 때 일부의 가교가 일어나서 PVA 분자 사이를 고정시키며, 원하는 연신 배율이 얻어지지 않아 고강력 섬유가 수득되지 않고, 또한 건열 연신시에 분해에 의한 발연이나 분해 가스 등으로 인해 작업 환경의 오염이라는 문제점도 생기게 되지만, 말단이 아세탈화되어 있는 경우에는 건열 연신시에 거의 산화되지 않으며 상기한 문제점도 발생하지 않는다. 특히 탄소수 6 이상의 지방족 디알데히드의 아세탈화물인 경우에는 열적으로 안정하며, 또한 상기한 바와 같이 건열 연신할 때 비산하는 경우도 거의 없다. 가교제로서 탄소수 6 이상의 지방족 디알데히드를 사용하는 경우에 비하여 당해 아세

탈화물을 사용하는 경우에는, 수득되는 섬유는 인장강도는 PVA계 중합체의 중합도에 따르지만 모두 1g/d 이상의 높은 고강도 섬유로 된다.

특히 바람직한 탄소수 6 이상의 지방족 디알데히드의 아세탈화물의 구체적인 예로서는, 1,9-노난디알과 에탄올을 반응시켜 수득한 1,1,9,9-테트라메톡시노난 및 1,9-노난디알과 에틸렌 글리콜을 반응시켜 수득한 1,9-노난디알비스에틸렌아세탈 등을 들 수 있으며, 이들 아세탈화물은 섬유의 강도 저하를 억제하여 내열수성에서 효과적인 분자간 가교를 생성시키는 점에서 매우 우수하다. 또한, 이들 화합물로서 이의 양쪽 말단이 함께 아세탈화된 화합물은 열에 매우 안정하며 특히 바람직하다.

본 발명에서 아세탈화물의 부착량으로서는 건열 연신사에 대해 0.3 내지 10중량%이며, 바람직하게는 0.7 내지 6중량%이다. 부착량이 0.3중량% 미만이면 가교 밀도가 적으므로 내열수성이 불충분해지고, 10중량%를 초과하면 분자 배향을 혼란시키거나 PVA계 중합체의 분해가 촉진되어 강도 저하를 일으키기 쉽다.

이어서, 고온 양생 FRC의 보강 섬유로서 사용하는 경우에는 고강도를 유지하기 위해 아세탈화물을 함유하는 건조 처리후의 방사 원사를 220℃ 이상 260℃ 이하, 바람직하게는 240℃ 이상 255℃ 이하에서 전체 연신 배율이 15배 이상, 바람직하게는 17배 이상의 건열 연신을 실시한다. 본 명세서에서 말하는 전체 연신 배율이란, 건조 처리전에 실시하는 습연신의 연신 배율과 건열 연신의 연신 배율의 곱으로 나타난 값이다. 전체 연신 배율이 15배 미만인 경우에는 본 발명이 목적하는 고강력 섬유가 수득되지 않는다. 바람직하게는 습연신 배율 2 내지 5배에서 건열 연신 배율 3 내지 10배의 연신이다.

또한, 건열 연신 온도로서는 PVA계 중합체가 고중합도일수록 높게 하는 것이 바람직하며, 260℃를 초과하면, PVA계 중합체의 용융이나 분해가 일어나서 바람직하지 않다. 의류에서 사용하는 경우에는 FRC 정도의 고강도는 필요하지 않지만, 보다 가교도를 높이고 자유 상태(즉, 섬유가 자유롭게 수축될 수 있는 상태)에서 고온 염색에 견딜 만큼의 내열수성이 필요해진다. 이러한 경우, 연신 온도를 상기보다 5 내지 10℃ 낮게 하고, 이에 따라 전체 연신 배율도 낮아지고 분자 배향과 결정화를 억제함으로써 가교가 진행되기 쉬워서 내열수성이 매우 높은 것으로 된다.

이와 같이하여 수득한 탄소수 6 이상의 지방족 디알데히드의 아세탈화물을 함유하는 연신 섬유는 인장강도가 10g/d 이상이다. 인장 강도가 10g/d 미만인 경우에는 그 후에 실시하는 가교 처리에 따라 섬유의 인장 강도가 크게 저하되므로 바람직하지 않다. 보다 바람직하게는 12g/d 이상의 인장 강도를 갖고 있는 경우이다. 또한, 이와 같이 하여 수득한 탄소수 6 이상의 지방족 디알데히드의 아세탈화물을 함유하는 연신 섬유는 시차 열분석으로 구한 결정 용해열이 130J/g 이하인 것이 바람직하다. 통상적으로 고강력 섬유는 섬유 결정화 및 배향이 진행되고 있으므로, 결정 용해열이 높아지는 경향이 있다. PVA계 섬유의 경우에도 동일하게 고강력 섬유는 결정 용해열이 높아지고 있으며, 통상적으로 고강력 PVA계 섬유의 경우에는 결정 용해열이 135J/g 이상으로 된다. 본 발명에서 규정하는 130J/g 이하라는 값은 종래의 고강력 PVA계 섬유에 비하여 약간 낮은 값으로 되어 있다. 즉, 본 발명에서 종래의 고강력 PVA계 섬유에 비하여 결정 용해열이 낮은 PVA계 섬유의 상태에서 가교 처리하는 것이 바람직하게 된다. 보다 바람직하게는 125J/g 이하 80J/g 이상이다. 이와 같이 결정 용해열이 낮은 PVA계 섬유를 가교 처리함으로써 섬유 내부까지 분자간 가교가 충분히 형성되어 내열수성이 보다 우수한 PVA계 섬유를 수득할 수 있게 된다.

구체적인 가교 처리로서는 황산을 함유하는 수용액속 속에 탄소수 6 이상의 지방족 디알데히드의 아세탈화물을 함유하는 연신 섬유를 5 내지 120분 동안 침지하는 방법이 사용되며, 이러한 방법에 따라 PVA계 중합체의 수산기와 아세탈 화합물과의 사이에서 반응이 일어나고 분자간 가교가 생기게 된다. 또한, 이때 용액 중의 황산 농도(g/ℓ)와 처리 온도(즉 온도)의 관계가 하기 수학식(4)을 만족시키는 것이 필요하다.

수학식 4

$$137/C^{0.05}-52 \leq T \leq 137/C^{0.05}-32$$

상기식에서,

C는 황산 수용액속의 황산 농도(g/ℓ)이고,

T는 처리온도(℃)이다.

처리 온도(T)가  $137/C^{0.05}-52$ 보다 낮은 경우에는 가교가 충분히 진행되지 않으며, 한편  $137/C^{0.05}-32$ 보다 높은 경우에는 강도 저하가 커진다. 보다 바람직하게는 하기 수학식(5)을 만족시키는 경우이다.

$$137/C^{0.05}-48 \leq T \leq 137/C^{0.05}-35$$

상기한 수학식(4)에서 규정한 황산 농도와 처리 온도의 관계식은 종래 공업적으로 PVA 섬유의 아세탈화에 채용되고 있는 일반적 조건에 비하여 황산 농도가 낮거나 처리 온도가 낮다. 본 발명 방법에서는 이와 같이 종래부터 채용되고 있는 조건과는 상이한 조건을 채용하며, 이러한 조건을 채용하는 동시에 상기한 특수 가교제를 사용함으로써 섬유의 내부까지 가교 반응이 충분히 진행되고 170℃ 이상의 오토클레이브 양생에 견딜 수 있는 놀랄 만한 내열수성이 얻어진다. 또한, 수학식(4)의 범위에서 고온 저농도 황산 처리함으로써 자유 상태에서 120℃의 염색에 견디는 섬유가 수득된다. 또한, 가교 처리할 때에는 황산과 함께 포르말린을 첨가하여 포르말화를 동시에 일으킬 수 있다. 또한, 소량의 염화아연이나 계면활성제 등을 첨가하여 가교를 촉진시킬 수 있다.

본 발명에서 가교 처리는 섬유를 소정의 길이, 예를 들면, 섬유가 스테이플로서 이용되는 경우에는 15 내지 100mm의 길이로, 또한 시멘트 보강용 섬유 등의 스파이크 섬유로서 사용되는 경우에는 2 내지 15mm의

길이로 절단한 후에 실시하는 것이 섬유 내열수성을 높이는 데 바람직하다. 가교된 후에 섬유를 절단하면, 절단된 단면은 섬유 둘레면에 비하여 가교 정도가 낮으며, 가혹한 습열 조건에서는 절단된 단면으로부터 PVA가 용출되는 문제가 생기지만, 절단된 후에 가교 처리를 실시하면, 절단된 단면도 섬유 둘레면과 동일하게 가교가 충분하게 실시되므로, 가혹한 습열 조건에서도 절단된 단면으로부터 PVA가 용출되지 않는다.

이러한 방법으로 수득한 PVA계 섬유는 하기 수학적(1) 내지 (3)을 동시에 만족시킨다.

수학적 1

$$CI \geq 86.5 - 2 \times 10^{-6} \times (DT)^{5.8}$$

수학적 2

$$CI \geq 75$$

수학적 3

$$DT \geq 5g/d$$

상기식에서,

CI는 내부 가교지수이고,

DT는 섬유의 인장강도이다.

상기 수학적(1) 및 (2)를 만족시킬 수 없는 경우에는 170℃ 이상의 오토클레이브 양생이나 120℃의 자유 상태에서의 염색 처리에 견디는 것이 곤란하며, 또한 상기 수학적(3)을 만족시킬 수 없는 경우에는 강도가 요구되는 시멘트 보강은 물론, 의류용에서도 PVA 섬유의 특징이 감소되어 이용 가치가 없는 것으로 된다. 보다 바람직하게는 하기 수학적(6) 내지 (8)을 만족시키는 경우이다.

$$CI \geq 90 - 2 \times 10^{-6} \times (DT)^{5.8}$$

$$CI \geq 80$$

$$DT \geq 5g/d$$

특히 PVA계 섬유는 자유 상태에서의 염색 처리에서 수축이나 용해가 일어나기 쉬우며 CI ≥ 90이 바람직하다. 한편, 오토클레이브와 같이 시멘트 속에서 섬유가 고정되어 있는 경우에는 CI ≥ 80에서 DT ≥ 14g/d로 고강도인 것이 바람직하다. 단, CI 99에서 DT 25g/d를 만족시키는 섬유를 공업적으로 제조하는 것이 곤란하다.

또한, 본 발명의 가교된 PVA계 섬유는 시차 열분석으로 구한 결정 용해열이 105J/g 이하인 것이 바람직하다. 105J/g 이하임으로써 섬유내의 가교가 충분하면서 동시에 균일하게 실시되는 것을 의미하고, 105J/g를 초과하는 경우에는 내부까지 가교가 진행되지 않아 내열수성이 저하된다. 보다 바람직하게는 100J/g 이하이다. 단, 50J/g 미만의 섬유는 열수 속에서의 수축율이 높아진다는 점에서 문제가 있으며, 따라서 50J/g 이상이 바람직하다.

본 발명에서 수득한 PVA계 섬유는 고온 양생 FRC나 내수성이 필요한 일반 산업자재 또는 고온 염색이 가능한 의류에 사용되고 있다.

하기에 본 발명을 실시예 및 비교실시예에 따라 상세하게 설명한다. 실시예 및 비교실시예에서 %나 부는 특별한 조건이 없는 경우는 중량에 기초한 값을 의미한다. 또한 본 발명에서 각종 물성치는 하기의 방법에 따라 측정된 값이다.

#### 1. PVA계 중합체의 점도 평균 중합도(P)

JIS K-6726에 기초하여 30℃에서 PVA계 중합체의 묽은 수용액의 비점도( $\eta_{sp}$ )를 5점 측정하고 하기 수학적(9)에 따라 극한 점도 $[\eta]$ 를 구하고 다시 하기 수학적(10)에 따라 점도 평균 중합도 P를 산출한다.

또한, 시료인 미가교 연신섬유를 1 내지 10g/ℓ의 농도로 되도록 140℃ 이상의 물에 가압 용해시키는데, 완전 용해되지 않는 겔 물질이 소량 생성되는 경우에는 이러한 겔 물질을 5 $\mu$ m 유리 필터로 여과하고 당해 여과액의 점도를 측정한다. 또한, 이때 수용액 농도는 잔사인 겔 물질 중량을 시료 중량에서 뺀 보정치를 사용하여 산출한다.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{sp}/c$$

$$P = ([\eta] \times 10^4 / 8.29)^{1.613}$$

#### 2. 지방족 디알데히드의 아세탈화물의 함유량



미가교 연신사를 140℃ 이상의 중수소화된 디메틸설폭사이드에 용해시키고 NMR을 사용하여 PVA계 중합체의 CH<sub>2</sub>기 피크에 대한 아세탈화물의 피크 면적비를 산출하여 함유량을 구한다.

### 3. 내부 가교지수(CI)

시료 약 1g을 6mm로 절단하여 중량 W<sub>1</sub>을 정밀하게 칭량하고 인공 시멘트 수용액[KOH를 3.5g/ℓ, NaOH를 0.9g/ℓ 및 Ca(OH)<sub>2</sub>를 0.4g/ℓ 용해시킨 수용액] 100cc와 함께 내압 스테인레스 포트에 넣어 밀전한 다음, 150℃에서 2시간 동안 처리한다. 이어서, 잔사를 여과지로 여과한 다음, 건조시켜 잔사 중량 W<sub>2</sub>를 측정하고 수학적 CI=W<sub>2</sub>/W<sub>1</sub>×100을 사용하여 CI를 산출한다.

### 4. 결정 용해열: ΔH(J/g)

시료 약 10mg을 정밀하게 칭량하여 자유 상태에서 개방형 용기에 넣고, 퍼킨 엘머사제 DSC-2C형을 사용하고 질소 가스 대기하에서 승온 속도 10℃/분으로 실온으로부터 280℃까지 측정하고 결정 용해 흡열 피크의 면적으로부터 ΔH(J/시료 1g)를 구한다.

### 5. 섬유 인장강도(그램/데니어; g/d)

JIS L-1015에 준하여, 미리 습도 조절한 단섬유를 시험 길이 10cm가 되도록 두꺼운 종이에 붙이고 25℃×60% RH에서 12시간 동안 방치한 다음, 인스트론 1122에서 2kg용 처크(chuck)를 사용하고 초기 하중 1/20g/d 및 인장 속도 50%/분에서 파단 강도(즉, 인장 강도)를 구하고 n ≥ 10의 평균치를 채용한다. 데니어(d)는 1/20g/d이고 하중하에서 30cm 길이로 절단하고 중량법에 따라 n ≥ 10의 평균치로 나타낸다. 또한, 데니어 측정후의 단섬유를 사용하여 인장 강도를 측정하고 1개씩 데니어와 대응시킨다. 또한, 섬유 길이가 짧아 시험 길이 10cm를 취할 수 없는 경우에는 최대 길이를 시료 길이로 하여 상기 측정 조건에 따라 측정한다.

### 6. 내오토클레이브성(슬레이트판의 습윤 굴곡 강도 WBS)

4 내지 8mm의 길이로 절단된 PVA계 합성 섬유를 하책 머신으로 당해 섬유 2중량부, 펄프 3중량부, 실리카 38중량부, 시멘트 57중량부의 배합으로 습식 초조(抄造)하고 50℃에서 12시간 동안 일시 양생한 다음, 150℃×20시간, 160℃×15시간, 170℃×15시간, 180℃×10시간 중의 어느 하나의 조건에서 오토클레이브 양생하고, 슬레이트판을 제작한 다음, JIS K-6911에 준하여 1일 동안 수중에서 침지한 후에 습윤되어 있는 상태에서 굴곡 강도를 측정한다.

### 7. 열수 안정 온도

무인장하에서 가교 섬유 또는 직물 약 1g과 물 약 200cc를 미니 컬러 염색기(텍삼기켄 제품)에 넣고 30분 동안에 110℃까지 승온시키고 110 내지 130℃까지 5℃ 간격으로 각 40분 동안 처리한 후에 섬유 상태를 육안 판정하여 수축이나 교착이 없는 최고 온도를 열수 안정 온도로 한다.

### 실시에 1, 2 및 비교실시에 1, 2

점도 평균 중합도가 1,700(실시에 1) 및 3500(실시에 2)이고 비누화도가 모두 99.5몰%인 PVA를 각각 농도 15중량%(실시에 1) 및 11중량%(실시에 2)로 되도록 디메틸설폭사이드(DMSO)에 110℃에서 용해시키고, 수득된 각 용액을 1000 호물의 노즐로부터 토출시키고 메탄올/디메틸설폭사이드=6/4(중량비)로 이루어진 7℃의 응고욕에서 습식 방사한다. 또한, 40℃의 메탄올 욕에서 4배로 습연시킨 후에 메탄올로 당해 용매를 거의 전부 제거한다. 최후의 메탄올 추출욕에 1,9-노난디알의 양쪽 말단 알데히드를 메톡시화한, 비점인 약 300℃인 1,1,9,9-테트라메톡시노난을 4중량% 함유하도록 첨가하여 균일한 용액으로 한 다음, 섬유를 1.5분 동안 체류시켜 메탄올 함유 섬유의 내부 및 표면에 아세탈 화합물을 함유시키고 120℃에서 건조시킨다. 수득된 섬유 원사를 실시에 1에서는 170℃, 200℃ 및 230℃의 세 부분으로 이루어진 열풍로에서 전체 연신배율 17.2배의 건열 연신을 실시하고, 실시에 2에서는 170℃, 210℃ 및 240℃의 세 부분으로 이루어진 열풍로에서 전체 연신 배율 17.5배의 건열 연신을 실시하여 약 1800데니어/1000필라멘트의 멀티필라멘트를 수득한다. 이어서, 양쪽 연신사를 황산 20g/ℓ의 70℃ 수용액에 30분 동안 침지시켜 가교 반응을 일으킨다(C=20g/ℓ에서 T=70℃일 때, 130/℃<sup>0.05</sup>=117.9℃).

실시에 1 및 2에서 건열 연신시의 발연 및 냄새는 거의 느껴지지 않으며 작업 환경상의 문제는 전혀 없었다.

비교실시에 1로서 실시에 1의 방법에서 1,1,9,9-테트라메톡시노난 대신에 비점인 약 240℃인 1,9-노난디알을 사용하여 연신하는데, 연신할 때 1,9-노난디알의 일부가 산화되어 카복실산으로 되고 산성으로 되기 때문에 전체 연신 배율은 16.5배로 저하되었다. 또한, 연신할 때 발연과 냄새가 있으며 작업 환경상의 문제점이 있었다.

또한, 비교실시에 2로서 실시에 2의 방법에서 1,1,9,9-테트라메톡시노난을 함유하지 않는 연신사(전체 연신 배율 17.5배)를 사용하고 포르말린 100g/ℓ + 황산 80g/ℓ의 수용액에서 80℃×60분 동안 침지시켜 포르말화 반응을 일으킨다. 슬레이트판 평가의 경우는 각 가교사를 6mm로 절단하여 사용한다.

상기한 실시에 및 비교실시에에서 수득한 섬유의 평균 중합도나 물성 등을 표 1에 기재한다.

[표 1]

(54) 내열수성이 우수한 폴리비닐 알콜계 섬유 및 이의 제조방법	실시에 1	실시에 2	비교실시에 1	비교실시에 2

PVA 중합도*	1700	3500	1700	3500
가교제 함량(%)	2.4	2.0	1.1	-
가교전 섬유 결정 용해열(J/g)	125	128	124	128
가교전 인장강도(g/d)	16.5	19.2	15.1	19.5
가교후 인장강도(DTg/d)	14.7	17.5	13.4	14.8
(DT) <sup>5,8</sup> ( $\times 10^6$ )	5.89	16.2	3.45	6.13
내부 가교지수(CI)	82.2	84.9	70.1	51.5
가교후 섬유 결정 용해열(J/g)	101	94	110	119
WBS 150℃(kg/cm <sup>2</sup> )	294	340	270	191
160℃ 170℃	266	328	195	*
180℃	225	319	*	*
	160	261	*	*

\*은 150kg/cm<sup>2</sup> 미만이며, 보강 섬유를 첨가한 효과가 전혀 얻어지지 않는 경우를 의미한다.

#### 실시에 3 및 비교실시에 3

점도 평균 중합도가 8000이며 비누화도가 99.9몰%인 PVA계 중합체를 농도 8중량%로 되도록 170℃에서 에틸렌 글리콜에 용해시킨다. 수득된 용액을 400 호율의 노즐로부터 토출시키고 건습식 방사 방법으로 메탄올/에틸렌 글리콜=7/3으로 이루어진 0℃의 용고욕에서 급냉 결화시킨다. 다시 40℃ 메탄올 욕에서 4배 습연시킨 다음, 메탄올로 당해 용매를 거의 전부 제거한다. 최후의 메탄올 추출욕에 1,9-노난디알의 양쪽 말단 알데히드를 에틸렌 글리콜로 아세탈화하여 수득한, 비점이 330℃인 1,9-노난디알-비스에틸렌 아세탈을 8중량%의 욕으로 되도록 첨가하여 균일한 용액으로 한 다음, 섬유를 2분 동안 체류시켜 섬유의 내부 및 표면에 아세탈 화합물을 함유시키고 130℃에서 건조한다.

수득된 방사 원사를 180℃ 및 248℃의 두 부분으로 이루어진 복사로에서 전체 연신 배율 19.4배로 되도록 연신하여 점도 평균 중합도 8200 및 아세탈 화합물 함유량 3.7%의 1000d/400필라멘트로 이루어진 멀티필라멘트를 수득한다. 이어서 연신사를 6mm로 절단한 다음, 황산을 10g/l의 농도로 함유하는 75℃ 수용액 속(137/℃<sup>0.05</sup>=122.1)에 30분 동안 침지시켜 가교 반응을 진행시킨다. 수득된 가교 섬유는 내부 가교지수가 85.6이고 인장 강도가 19.5g/d[(DT)<sup>5,8</sup>=30.4 $\times 10^6$ ]이며 180℃의 오토클레이브 처리로도 WBS는 295kg/cm<sup>2</sup>로서 성능이 대단히 우수하다. 또한, 상기한 열연신 처리시에도 발연이나 냄새등의 문제가 일체 없으며 작업 환경이 오염되는 것은 전혀 없었다.

비교실시에 3으로서 1,9-노난디알-비스에틸렌아세탈 대신에 인산을 0.05중량%로 욕에 첨가하고 실시에 3과 동일하게 건열 연신하여 산 가교만의 섬유를 수득하는데, 내부 가교지수 47.8 및 섬유 인장강도 16.9g/d로서 실시에 3의 결과보다 훨씬 열등하였다.

#### 실시에 4 및 비교실시에 4 내지 5

실시에 2에서 1,1,9,9-테트라메톡시노난 대신에 1,6-헥산디알의 양쪽 말단 알데히드를 메탄올로 아세탈화하여 수득한 1,1,6,6-테트라메톡시헥산(비점 약 350℃)을 5중량% 사용하는 이외에는 동일한 방법을 사용하여 가교 PVA 섬유를 수득한다(실시에 4). 본 실시예에서도 건열 연신할 때 발연 및 냄새는 거의 느껴지지 않으며 작업 환경상의 문제는 전혀 없었다.

또한, 실시에 2에서 1,1,9,9-테트라메톡시노난 대신에 말론알데히드의 양쪽 말단 알데히드를 메탄올로 아세탈화하여 수득한 1,1,3,3-테트라메톡시프로판(비점 약 185℃)을 5중량% 사용하는 이외에는 동일한 방법을 사용하여 가교 PVA 섬유를 수득한다(비교실시에 4).

또한 실시에 2에서 1,1,9,9-테트라메톡시노난 대신에 글루타르알데히드의 양쪽 말단을 메탄올로 아세탈화하여 수득한 1,1,5,5-테트라메톡시펜탄(비점 250℃)을 5중량% 사용하는 이외에는 동일한 방법을 사용하여 가교 PVA 섬유를 수득한다(비교실시에 5).

이들 실시에 및 비교실시에에 따라 수득되는 섬유의 물성치를 하기 표 2에 기재한다.

[표 2]

	실시에 4	비교실시에 4	비교실시에 5
PVA 중합도	3500	3500	3500
가교제 함량(%)	3.5	2.1	3.2
가교전 섬유 결정 용해열(J/g)	128	128	128
가교전 인장강도(g/d)	18.5	18.3	18.1
가교후 인장강도(DTg/d)	16.1	15.5	15.3
(DT) <sup>5,8</sup> ( $\times 10^6$ )	9.99		
내부 가교지수(CI)	83.9	71.1	72.5
가교후 섬유 결정 용해열(J/g)	98	115	110
WBS 160℃ 180℃	150℃ (kg/cm <sup>2</sup> )		
	170℃		
	328	289	291
	321	266	280
	306	209	210
	242	172	165

## 실시에 5

점도 평균 중합도가 4,000인 완전 비누화 PVA를 농도 12%로 되도록 DMSO에 용해시키고 수득된 용액을 400호울의 노즐로부터 토출시키고 메탄올/DMSO=7/3(중량비)으로 이루어진 7℃의 응고욕에 습식 방사한다. 다시 메탄올 욕에서 4배 습연신한 후에 메탄올로 당해 용매를 거의 전부 제거한다. 최후의 메탄올 추출욕에 1,1,9,9-테트라메톡시노난을 5중량%로 함유하도록 첨가하고 섬유 내부 및 표면에 아세탈화물을 함유시키고 120℃에서 건조한다. 수득된 방사 원사를 170℃, 200℃ 및 235℃의 세 부분으로 이루어진 열풍로에서 전체 연신 배율 16.0배의 견열 연신을 실시하여 1,500데니어/400필라멘트로 이루어진 멀티필라멘트를 수득한다. 연신사의 결정 용해열은 122J/g, 인장 강도는 17.2g/d이고 테트라메톡시노난 함유량은 3.9중량%이다. 이어서 당해 연신사를 8mm로 절단하고 황산 80g/ℓ [(80)<sup>0.05</sup>=1.245]로서 70℃×20분 동안 처리하여 가교 반응을 일으킨다. 수득된 가교사는 결정 용해열이 90J/g, 내부 가교지수가 88.4 및 인장 강도가 14.1g/d이고 [(DT)<sup>5,8</sup>=4.63×10<sup>6</sup>], 180℃의 오토클레이브 처리후의 WBS는 256kg/cm<sup>2</sup>로서 내습 열성이 있는 고강도 PVA계 섬유로 된다. 본 실시예에서도 견열 연신시의 발연 및 냄새는 거의 느껴지지 않으며 작업 환경상의 문제는 전혀 없었다.

## 실시에 6 및 비교실시에 6 내지 7

점도 평균 중합도가 1,700이며 비누화도가 99.5몰%인 PVA를 농도 17중량%로 되도록 DMSO에 100℃에서 용해시키고 수득된 용액을 0.12ℓ×60호울의 노즐로부터 토출시키고 메탄올/DMSO=7/3중량비 및 10℃의 응고욕에서 습식 방사한다. 다시 40℃ 메탄올 욕에서 3.5배 습연신한 후에 최후의 메탄올 추출욕에 1,1,9,9-테트라메톡시노난을 2중량%로 되도록 첨가하고 120℃에서 건조한다. 수득된 방사 원사를 170℃ 및 200℃의 두 부분으로 이루어진 복사로에서 총 연신 배율 10배로 되도록 연신하여 195데니어/60필라멘트의 멀티필라멘트를 수득한다. 연신사의 결정 용해열은 115J/g, 인장 강도는 12.6g/d이고 테트라메톡시노난의 함유량은 1.3중량%이다. 이어서 당해 연신사에 80T/m의 가연을 하여 타래 모양으로 하고 테트라메톡시노난 5g/ℓ + 황산 1.5g/ℓ + 도데실벤젠설폰산나트륨 0.5g/ℓ의 수분산액에 욕비 1:50으로 되도록 미니 칼러 염색기에 투입한다[(1.5)<sup>0.05</sup>=1.02]. 60℃로부터 1시간에 걸쳐 98℃로 하고 당해 온도에서 30분 동안 가교 처리한 후에 수세하고 60℃에서 건조한다. 가교사의 결정 용해열은 81J/g으로 저해되고 CI는 91.8로서 섬유 내부까지 가교가 진행되어 있음을 나타낸다. 섬유 인장강도는 9.1g/d[(DT)<sup>5,8</sup>=0.365×10<sup>6</sup>]로 낮아지지만, 무인장하의 열수 안정 온도는 120℃이며 의류용 섬유로서 사용할 수 있는 것으로 판단된다. 본 실시예에서도 견열 연신시의 발연 및 냄새는 거의 느껴지지 않으며 작업 환경상의 문제는 전혀 없었다.

비교실시에 6 내지 7은 실시예 5에서 가교 처리조건으로서 황산 농도를 20g/ℓ (137/20<sup>0.05</sup>=117.9)에서 처리욕 온도를 98℃로 변경하는 경우(비교실시에 6) 및 황산 농도를 10g/ℓ (137/10<sup>0.05</sup>=122.1)에서 처리욕 온도를 110℃로 변경하는 경우(비교실시에 7)이다. 비교실시에 6의 경우에는 처리욕 온도치고는 황산 농도가 높으므로, 섬유 물성은 CI가 94.1이고 인장 강도(DT)가 4.5g/d였다. 한편, 비교실시에 7의 섬유 경우에는 황산 농도치고는 처리욕 온도가 높으므로, 수득된 섬유 물성은 CI가 95.2이고 인장 강도(DT)가 3.8g/d였다.

## 산업상이용가능성

본 발명에서 아세탈화제로서 사용하는 탄소수 6 이상의 지방족 디알데히드의 아세탈화물은 비점이 높기 때문에 열연신할 때 비산이나 냄새, 열분해가 없으며 열연신 전에 섬유 내부까지 당해 아세탈화제를 섬유 내부에 침투시키고 열연신 후에 비교적 온화한 가교처리 조건하에서 분자간 가교를 발생시킴으로써 종래에는 없던 고강력이면서 내습열성이 우수한 PVA계 섬유가 수득된다.

본 발명의 섬유는 로우프, 어망, 텐트, 토목 시트 등의 일반 산업자재는 물론, 고온 오토클레이브 양생이 실시되는 오토클레이브 양생 시멘트 보강재 분야 및 폴리에스테르 섬유와 혼방하여 분산염료 등으로

고온 염색되는 의류 소재 등의 분야 등에서 폭넓게 이용할 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

탄소수 6 이상의 지방족 폴리알데히드의 아세탈화물로 가교되어 있고 내부 가교지수(CI)와 섬유인장강도(DT)가 하기 수학식(1) 내지 (3)을 만족시키고 있는 폴리비닐 알콜계 섬유.

수학식 1

$$CI \geq 86.5 - 2 \times 10^{-6} \times (DT)^{5.8}$$

수학식 2

$$CI \geq 75$$

수학식 3

$$DT \geq 5g/d$$

##### 청구항 2

제1항에 있어서, 탄소수 6 이상의 지방족 폴리알데히드의 아세탈화물이 노난디알의 아세탈화물인 폴리비닐 알콜계 섬유.

##### 청구항 3

제1항에 있어서, 시차 열분석으로 구한 결정 융해열이 105J/g 이하인 폴리비닐 알콜계 섬유.

##### 청구항 4

폴리비닐 알콜계 중합체 용액을 방사하고 습연신하여 수득한 폴리비닐 알콜계 섬유에 탄소수 6 이상의 지방족 폴리알데히드의 아세탈화물을 함유시킨 다음, 건열 연신시켜 섬유의 인장강도를 10g/d 이상으로 하고, 이어서 하기 수학식(4)를 만족시키는 황산 수용액 욕에서 처리함을 특징으로 하는 폴리비닐 알콜계 섬유의 제조방법.

수학식 4

$$137/C^{0.05-52} \leq T \leq 137/C^{0.05-32}$$

상기식에서,

C는 황산 수용액욕의 황산 농도(g/l)이며,

T는 처리 온도(℃)이다.

##### 청구항 5

제4항에 있어서, 탄소수 6 이상의 지방족 폴리알데히드의 아세탈화물이 노난디알의 아세탈화물인 폴리비닐 알콜계 섬유의 제조방법.

##### 청구항 6

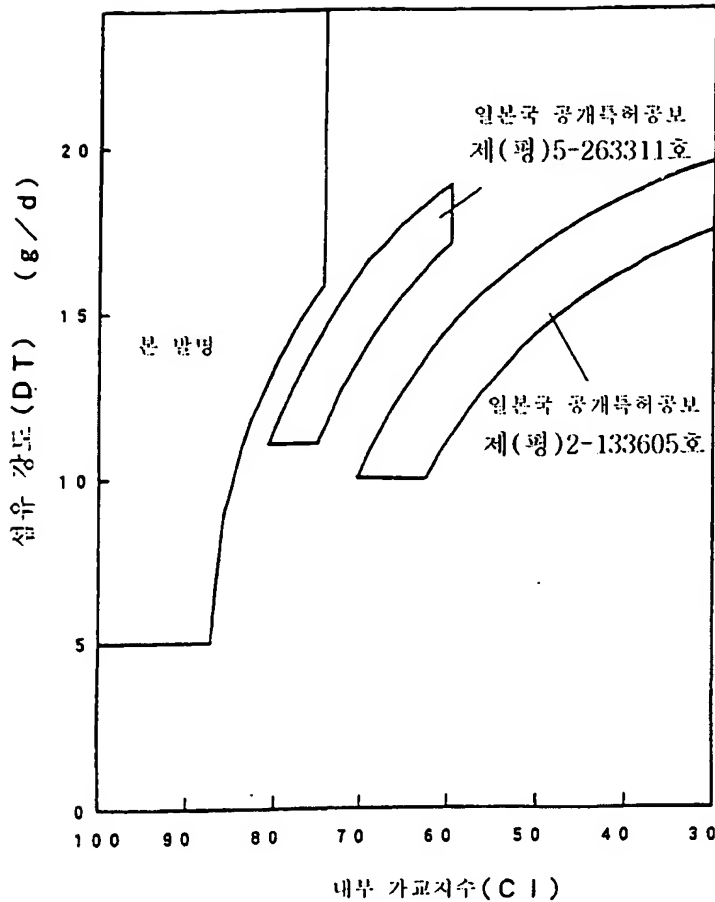
제4항에 있어서, 건열 연신한 섬유를 절단 섬유로 한 다음, 황산 함유 욕에서 처리하는 폴리비닐 알콜계 섬유의 제조방법.

##### 청구항 7

제4항에 있어서, 건열 연신한 후에 또한 황산 수용액 욕에서 처리하기 전에, 폴리비닐 알콜계 섬유의 시차 열분석으로 구한 결정 융해열이 130J/g 이하인 폴리비닐 알콜계 섬유의 제조방법.

도면

도면1



#### 요약

폴리비닐 알콜계 중합체 용액을 방사하여 수득한 방사 원사를 전체 연신배율 15배 이상의 연신을 실시하고 폴리비닐 알콜계 섬유를 제조할 때 탄소수 6 이상의 지방족 디알데히드의 아세탈 화합물을 가교제로서 함유하는 방사 원사를 건열 연신한 다음, 산을 사용하여 온화한 가교처리 조건하에서 가교 처리함으로써 섬유 제조시에 가교제가 연신시의 열로써 산화되는 경우가 거의 없으며, 또한 건열 연신시에 가교제가 비산되는 것이 적으며, 또한 가교제가 섬유 내부까지 침투하여 섬유 표면 뿐만 아니라 섬유 내부까지 충분히 가교된 고강력, 고내습열성 폴리비닐 알콜계 섬유가 수득된다.

#### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 섬유 표면 뿐만 아니라 섬유 내부까지 충분히 가교되어 있음으로써 내열수성이 매우 우수한 폴리비닐 알콜(이하, PVA라고 약칭한다)계 섬유에 관한 것이다. 특히, 본 발명의 섬유는 섬유를 고온의 열수욕에서 염색처리하는 경우나, 보강 섬유로서 첨가되어 있는 시멘트 제품의 강도를 높이기 위해 고온의 오토클레이브 속에서 수증기 양생을 실시하는 경우에 섬유 내부까지 충분히 가교되어 있음으로써 섬유 말단면으로부터 PVA가 거의 용출되지 않는 동시에 강도가 충분한 PVA 섬유에 관한 것이다.

#### 배경기술

PVA계 섬유는 범용 섬유 중에서 가장 고강력 고탄성율을 갖는 동시에 점착성이나 내알칼리성이 양호하므로, 특히 석면 대체의 시멘트 보강재로서 각광을 받고 있다. 그러나 PVA계 섬유는 내열수성(내습열성이라고도 한다)이 결핍되고 일반 산업자재나 의료용 자재로서 사용된다고 해도 용도가 제한되어 있다. 예를 들면, PVA계 섬유를 시멘트 보강재로서 사용하는 경우에 시멘트 제품을 고온 조건하에서 오토클레이브 양생할 수 없다는 문제점이 있다. 현재 시멘트 제품의 보강 섬유로서 PVA계 섬유가 사용되는 경우에는 어쩔 수 없이 실온 또는 저온 가열조건에서 오토클레이브 양생에 의지하게 되어 시멘트 제품의 치수 안정성이나 강도가 충분하지 않은 동시에 양생 일수가 길어진다고 하는 문제점이 있다.

또한, PVA계 섬유를 폴리에스테르계 섬유와의 혼방 제품에 사용하는 경우에는, PVA계 섬유의 내열수성 불량 때문에 폴리에스테르 섬유의 염색방법으로서 일반적으로 사용되고 있는 분산 염료를 사용하여 120

℃ 내지 130℃의 고온\* 수용액 속에서 염색하는 방법을 사용할 수 없으며, 이러한 점에서도 의류용으로 PVA계 섬유를 사용하는 것이 크게 제한받고 있다.

한편, 고온 오토클레이브 양생에 탄소섬유가 일부 사용되고 있지만, 탄소섬유는 시멘트 매트릭스와의 접착성이 나빠서 보강 효과가 부족한 동시에 가격이 비싸다는 등의 문제점이 있다.

PVA계 섬유의 내열수성을 높이는 시도는 오래 전부터 수행되고 있으며, 예를 들면, 일본국 특허공보 제(소)30-7360호 또는 제(소)36-14565호에는, 포르말린을 사용하여 PVA의 수산기끼리를 포르말린으로 가교 반응(포르말화)시킴으로써 소수화하는 방법, 그리고 이러한 방법으로 수득한 섬유는 염색이나 세탁에 견딜 수 있는 내열수성이 있는 것으로 기재되어 있다. 그러나, 이들 방법으로 수득한 PVA계 섬유는 본 발명에서 필요로 하는 바와 같은, 즉 고온 오토클레이브 양생에 견딜 수 있는 고도한 내열수성이 없으며, 또한 강도도 낮다.

또한, 일본국 공개특허공보 제(소)63-120107호에는, 고강력 PVA계 섬유를 포르말화하는 방법이 기재되어 있는데, 포르말화도가 5 내지 15%로 낮으며 PVA계 섬유의 비결정 영역의 극히 일부가 포르말화에 의해 소수화되어 있는데 불과하며 내열수성은 충분하지 않으며 반복하여 장기간 동안 습열에 노출되는 산업 자재나 고온 오토클레이브 양생되는 보강재에는 도저히 사용할 수 없다.

한편, 일본국 공개특허공보 제(평)2-133605호(참조: 대응 유럽 특허 제351046호 및 대응 미합중국 특허 제5283281호) 또는 일본국 공개특허공보 제(평)1-207435호에는, PVA계 섬유에 아크릴산계 중합체를 배합하여 PVA의 수산기를 가교하거나 섬유 표면에 유기계 과산화물이나 이소시아네이트 화합물, 우레탄 화합물, 에폭시 화합물 등을 제공하여 PVA의 수산기를 가교시켜 내열수성을 높이는 방법이 기재되어 있다. 그러나, 아크릴산계 중합체에 의한 가교는 에스테르 결합이므로, 시멘트의 알칼리로 용이하게 가수분해되어 그 효과를 상실하고, 또한 기타 가교제도 섬유 표면의 가교이므로, 오토클레이브 양생중이나 반복하여 습열에 노출될 때에 섬유의 중심부로부터 팽윤, 용해가 일어나는 등의 문제점을 내포하고 있다.

가타로 산을 사용하여 탈수가교함으로써 내열성을 향상시키는 방법이 일본국 공개특허공보 제(평)2-84587호 또는 제(평)4-100912호 등에 공지되어 있는데, 본 발명자들이 추가 시험한 바, 섬유 내부까지 가교시키려고 하면 PVA계 섬유의 분해가 심하게 일어나고 섬유 강도가 현저하게 저하되는 것으로 판명됐다.

한편, 디알데히드 화합물에 의한 가교는 일본국 특허공보 제(소)29-6145호 또는 제(소)32-5819호 등에 명확하게 기재되어 있지만, 디알데히드 화합물과 반응 촉매인 산의 혼합액에서 후처리하므로, 섬유 분자가 고도로 배향 결정화된 고강력 PVA계 섬유에서는 디알데히드 화합물이 섬유 내부까지 침투하기 어려워서 섬유 내부의 가교가 곤란하였다.

또한, 일본국 공개특허공보 제(평)5-163609호에는, 디알데히드 화합물을 방사 원사에 제공하고 고배율로 건열 연신한 뒤에 산 처리하여 섬유 내부에 가교를 생기게 하는 것이 기재되어 있으며, 구체적으로 기재되어 있는 디알데히드 화합물은 탄소수 6 이하의 지방족 알데히드 화합물이나 방향족계의 디알데히드 화합물이다. 그러나, 탄소수가 적은 지방족 디알데히드의 경우에는 모처럼 원사에 제공된 이들 디알데히드 화합물이 건열 연신시에 원사로부터 발산되어 섬유에는 충분하게 잔류되지 않으며 내열수성에 효과적인 PVA계 분자간의 가교(분자간 가교)가 적다는 문제가 있다. 한편, 방향족계의 디알데히드 화합물을 사용하는 경우에는, 방향족인 것보다 디알데히드 화합물이 입체 장애로 내부 침투가 어려운 동시에 강도 저하가 일어나기 쉬운 등의 문제점이 있다. 따라서, 상기한 방법으로도 내열수성과 고강도의 양쪽을 충분하게 만족시키지 않는다. 또한, 당해 공보에는, 반응성이 높은 디알데히드 화합물의 경우에는, 디알데히드 화합물은 알콜로 아세탈화시킬 수 있다고 기재되어 있으며, 이의 대표적인 예로서 말론디알데히드(탄소수 3의 지방족 디알데히드)를 메탄올로 아세탈화한 화합물, 즉 테트라메톡시프로판이 기재되어 있다. 그러나, 반응성이 높은 디알데히드 화합물은 일반적으로 탄소수가 적은 말론디알데히드와 같은 디알데히드 화합물이며, 이러한 디알데히드 화합물의 아세탈화물의 경우에는 상기한 지방족 디알데히드 화합물의 경우와 동일하게 건열 연신시킬 때에 디알데히드 화합물의 아세탈화물이 발산되기 쉬우며, 따라서 충분한 가교반응이 형성되지 않으며, 또한 탄소수가 적은 디알데히드 화합물의 경우, 분자내 가교가 일어나기 쉬우며 내열성 향상에 필요한 분자간 가교가 생기기 어렵다는 문제점도 있다.

또한, 본 출원인은 건열 연신한 PVA 섬유에 일본국 공개특허공보 제(평)5-163609호에 기재된 디알데히드 화합물을 섬유 내부까지 침투시킨 다음, 모노알데히드와 가교 촉매를 함유하는 욕에 침지하여 가교반응을 일으킴으로써 섬유 내부까지 가교된, 내열수성이 우수한 PVA계 섬유가 수득되고 이러한 가교 PVA계 섬유는 160℃의 오토클레이브 양생에 견딜 수 있는 섬유인 것을 밝혀내어 특허출원을 하여, 당해 출원이 일본국 공개특허공보 제(평)2-263311호로서 공개되어 있다(참조: 대응 유럽 특허 제520297호 및 미합중국 특허 제5380588호). 확실히 본 방법을 사용하면 섬유 내부까지 가교된 내열수성이 우수한 PVA계 섬유를 수득할 수 있게 되지만, 본 방법에서는 건열 연신이 종료된 후에 이른바 결정 배향이 완료된 후의 PVA계 섬유에 디알데히드 화합물을 제공함으로써 섬유 내부까지 디알데히드 화합물이 충분하게 침투되지 않으며, 따라서 수득된 섬유를 170℃ 이상에서 오토클레이브 양생하면 섬유가 용출된다고 하는 문제점이 생긴다.

이상 요약하면 종래부터 공지된, 섬유 내부까지 가교제를 침투시키기 위해 섬유가 결정 배향화되지 않은 건열 연신 전에 가교제를 섬유에 제공하는 방법의 경우에는, 모처럼 침투시킨 가교제가 다음에 건열 연신시킬 때에 섬유로부터 비산되어 버리거나 산화되어 버리고, 그 결과, 충분한 가교반응이 생기지 않으며, 한편 건열 연신을 실시한 후의 섬유에 가교제를 제공하는 경우에는 섬유 내부까지 가교제가 침투하기 어려우며 섬유 내부에 충분한 가교가 형성되지 않는다는 문제점이 있다.

#### 발명의 상세한 설명

본 발명은 높은 강도를 유지시키는 동시에 내열수성 향상에 효과적인 분자간 가교를 섬유 내부까지 생기게 하고 또한 가교제가 건열 연신시의 열에 의해 거의 산화되지 않으며 또한 연신할 때에 가교제가 비산되는 경우가 적은 방법 및 이에 따라 수득되는 고강력, 고내열수성 PVA계 섬유에 관한 것이다.

본 발명자들은 특정한 디알데히드 화합물을 가교제로서 사용하고 특정한 방법으로 가교시킴으로써 종래 기술로는 수득할 수 없었던 내열수성, 고강도 PVA계 섬유를 수득할 수 있음을 밝혀내어 본 발명에 도달했다.

즉, 본 발명은 탄소수 6 이상의 지방족 폴리알데히드의 아세탈화물에 의해 가교되어 있고 내부 가교지수(CI)와 섬유의 인장강도(DT)가 하기 수학적(1) 내지 (3)을 만족시키고 있는 PVA계 섬유이다.

$$CI \geq 86.5 - 2 \times 10^{-6} \times (DT)^{5.8}$$

$$CI \geq 75$$

$$DT \geq 5g/d$$

또한, 본 발명은 PVA계 중합체 용액을 방사하고 습연신하여 수득되는 PVA계 섬유에 탄소수 6 이상의 지방족 폴리알데히드의 아세탈화물을 함유시킨 다음, 건열 연신시켜 섬유의 인장강도를 10g/d 이상으로 한 다음, 하기 수학적(4)을 만족시키는 황산 수용액 욕에서 처리함을 특징으로 하는 PVA계 섬유의 제조방법이다.

$$137/C^{0.05} - 52 \leq T \leq 137/C^{0.05} - 32$$

상기식에서,

C는 황산 수용액 욕의 황산 농도(g/l)이며,

T는 처리 온도(℃)이다.

#### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에서 규정하는 내부 가교지수(CI)와 섬유의 인장강도(DT)의 관계를 도시한 도면이다. 도면에서 사선으로 도시한 부분이 본 발명의 범위이다. 도 1에는, 동시에 일본국 공개특허공보 제(평)5-263311호(참조: 대공 유럽 특허 제520297호 및 미합중국 특허 제5380588호)의 방법을 사용하여 수득한 가교 PVA계 섬유의 값 및 일본국 공개특허공보 제(평)2-133605호(참조: 대공 유럽 특허 제351046호 및 대공 미합중국 특허 제5283281호)에서 수득한 가교 PVA계 섬유의 값도 아울러 기재한다. 이러한 결과로부터 본 발명의 섬유가 공지된 가교 PVA계 섬유에 비하여 내부 가교가 훨씬 높으며 내열수성이 우수한 것임을 이해할 수 있다.

#### 실시예

하기에 본 발명에 관해 상세하게 설명한다.

우선 본 발명에서 말하는 PVA계 중합체란 정도 평균 중합도가 1500 이상이며 비누화도가 98.5몰% 이상, 바람직하게는 비누화도가 99.0몰% 이상인 것이다. PVA계 중합체의 평균 중합도가 높을수록 결정 사이를 연결하는 결합 분자의 수가 많은 동시에 결점으로 되는 분자 말단수가 적어지므로, 고강도, 고탄성율, 고내열수성을 얻기 쉬워서 바람직하며, 특히 중합도 1,700 이상이 바람직하며, 보다 바람직하게는 2,000 이상이다. 단, 중합도 30,000을 초과하는 PVA계 중합체는 일반적으로 제조하기가 어려우며 공업적 생산이라는 점에서는 반드시 적합하다고 할 수 없다.

또한, 에틸렌, 알릴알콜, 이타콘산, 아크릴산, 무수 말레산과 이의 개환물, 아릴설폰산, 피발산비닐과 같은 지방산 비닐 에스테르, 비닐 피롤리돈이나 상기한 이온성 기의 일부 또는 전량 중화물 등의 변성 단위로 변성된 PVA계 중합체도 포함된다. 변성 단위의 양은 2몰% 이하가 바람직하며, 보다 바람직하게는 1몰% 이하이다.

PVA계 중합체를 방사하기 위해서는, 우선 PVA계 중합체를 용제에 용해하고 탈포하여 방사 원액을 수득한다. 이때의 용제로서는, 예를 들면, 글리세린, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 부탄디올 등의 다가 알콜류나 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 디에틸렌트리아민, 물 및 이들의 물 이상의 혼합 용매 등을 들 수 있다. 특히 디메틸설폭사이드나 글리세린, 에틸렌 글리콜 등의 다가 알콜류가 응고욕에 투입될 때에 균일한 겔 구조를 생성하고, 그 결과, 고강도의 섬유가 수득되는 점에서 바람직하다.

또한, PVA계 중합체를 용제에 용해시킨 방사 원액에는 붕산, 계면활성제, 분해 억제제, 각종 안정제, 염료, 안료 등이 첨가될 수 있다. 단, 방사성이나 연신성을 악화시키는 것은 바람직하지 않다.

방사 원액 중의 PVA계 중합체 농도로서는 5 내지 50중량%가 바람직하며, 특히 습식 방사방법 또는 건습식 방사방법을 사용하는 경우에는 5 내지 20중량%, 또는 건식 방사방법을 사용하는 경우에는 10 내지 50 중량%가 바람직하다. 또한, 방사 원액의 온도로서는 100 내지 230℃가 일반적이다.

이와 같이하여 수득한 방사 원액을 습식, 건식, 건습식 중의 어느 하나의 방사방법으로 방사하여 고화시킨다. 습식 또는 건습식 방사방법에서는 응고욕에서 고화하여 섬유화시키는데, 이때 응고욕액으로는 에탄올, 에탄올 등의 알콜류, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 등의 케톤류, 알칼리 수용

액, 알칼리 공속염 수용액 등 또는 이들의 혼합액이 사용된다. 또한, 응고에서 용제 추출을 천천히 실시하여 균일한 겔 구조를 생성시키고 보다 높은 강도와 내열수성을 획득하기 위해 당해 응고욕액에 방사원액을 구성하는 용제를 10중량% 이상 혼합시키는 것이 바람직하다. 특히 메탄올로 대표되는 알콜과 원액 용매와의 중량비가 9/1 내지 6/4인 혼합 용매가 바람직하다. 또한, 응고욕액을 20℃ 이하로 하여 토출된 방사원액을 급냉시키는 것도 균일한 미결정 구조의 겔, 즉 고강도 섬유를 획득할 수 있어 바람직하다. 또한 응고욕 온도를 10℃ 이하로 하면 응고 스트랜드가 더욱 균질해지므로 바람직하다.

이와 같이 하여 고화된 섬유는 섬유 사이의 교착을 적게 하고 그 후의 건열 연신을 용이하게 하기 위해 용제를 함유한 상태에서 2배 이상의 습연신을 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 응고욕액이 알칼리 수용액 또는 알칼리를 함유하는 액의 경우에는 습연신 전에 장력하에서 중화를 실시하는 것이 바람직하다. 이어서, 용제 추출을 실시하는데, 추출제로서는 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 1급 알콜류, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 프로필 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 등의 케톤류나 디메틸 에테르, 메틸 에틸 에테르 등의 에테르류 및 물 등이 사용된다. 계속해서 필요에 따라 유제 등을 제공하여 당해 추출 섬유를 건조시킨다. 건식 방사 방법의 경우에는 추출제를 사용하지 않고 방사시 및 방사후에 당해 용제를 증발시켜 건조 스트랜드를 획득한다.

본 발명의 가장 커다란 특징점의 하나는 탄소수 6 이상의 지방족 디알데히드의 아세탈화물을 가교제로서 사용하는 점에 있다. 그리고 이러한 아세탈화물을 방사에서 건조까지의 사이의 어느 공정 중의 하나에서 방사 원사에 제공하여 방사 원사의 내부까지 당해 아세탈화물을 침투시키는 점에 있다. 탄소수 6 이상의 지방족 디알데히드의 아세탈화물은 섬유를 건열 연신시킬 때 열로 인해 섬유 내부로부터 비산되는 경우가 적으며, 연신 후에도 섬유 내부에 잔존하여, 170 내지 180℃의 오토클레이브 양생에 견딜 수 있는 내열수성이 달성되기에 충분한 가교 결합을 일으킨다. 또한, 이러한 아세탈화물이라도 섬유를 건조시킨 후에 제공하는 경우에는 아세탈 화합물의 분자량이 크므로 섬유 내부까지 침투하기 어려우며 섬유 표면이 일방적으로 가교되므로 내열수성의 점에서 충분히 만족할 수 있는 것을 획득하기가 어렵다.

상기한 점으로부터 본 발명에서는 가교제로서 종래부터 사용되고 있는 가교제에 비하여 분자량이 큰 탄소수 6 이상의 지방족 디알데히드의 아세탈화물을 사용하고 또한 이러한 가교제를 방사에서 건조까지의 사이의 어느 공정 중의 하나에서 방사 원사에 제공하며, 그 결과, 하기의 특정 가교 처리 조건과 더불어 종래에는 획득할 수 없었던 170 내지 180℃의 오토클레이브 양생에 견딜 수 있는 PVA계 섬유를 획득할 수 있었던 것이다.

특히 본 발명에서 아세탈화물의 바람직한 제공방법은 추출욕의 알콜이나 케톤류 등에 아세탈화물을 첨가 용해하고 추출욕을 통과중인 팽윤 상태의 스트랜드 속에 아세탈화물을 침투시키는 방법이며, 본 방법을 사용하면 섬유 내부까지 용이하게 아세탈화물이 침투하게 된다. 따라서, 본 발명에서는 방사 방법으로서 추출욕을 사용하는 습식 방사방법 또는 건습식 방사방법을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 말하는 탄소수 6 이상의 지방족 알데히드의 아세탈화물로서는, 예를 들면, 헥산디알, 헵탄디알, 옥탄디알, 노난디알, 데칸디알, 2,4-디메틸헥산디알, 5-메틸헵탄디알, 4-메틸옥탄디알 등의 탄소수 6 이상의 디알데히드류 및 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 에틸렌 글리콜, 프로판렌 글리콜 등의 알콜류를 반응시켜 양쪽 말단 또는 한쪽 말단을 아세탈화한 화합물이며, 바람직하게는 비점이 230℃ 이상, 보다 바람직하게는 260℃ 이상이다. 또한, 탄소수가 14를 초과하는 지방족 디알데히드의 경우에는 가교 반응이 일어나기 어려운 동시에 분자 배향을 억제하여 고강도를 얻기 어려워서 바람직하지 않다. 한편, 탄소수 5 이하의 지방족 디알데히드의 경우에는 건열 연신할 때 아세탈화물이 비산하여 충분한 양의 아세탈화물이 섬유 내부에 잔존하지 않으며, 그 결과, 내열수성이 충분한 PVA계 섬유가 획득되지 않으며, 또한 아세탈화물이 건열 연신될 때 산화되어 산으로 되며, 이것이 PVA를 분해시키거나 이것이 가교반응의 촉매로서 작용하여 건열 연신할 때 가교반응이 일어나서 연신되기 어려워지고 충분한 강도가 획득되지 않아 본 발명의 목적을 달성할 수 없다.

또한, 지방족 이외의 디알데히드화물, 예를 들면, 방향족 디알데히드의 아세탈화물인 경우에는 입체 장애로 인해 섬유 내부로 아세탈화물이 침투하기 어려운 동시에 강도 저하가 일어나기 쉬우므로, 본 발명의 목적을 달성할 수 없다. 또한 아세탈화물이 아닌 경우, 즉 디알데히드 그 자체를 사용하는 경우에도 상기한 경우와 동일하게 열연신할 때 디알데히드가 산화되어 카복실산으로 되고 이것이 PVA를 분해시키거나 연신할 때 가교반응이 일어나서 고배율 연신을 실시하는 것이 어려워지고 고강도의 섬유를 획득하기 어렵다. 또한, 건열 연신할 때 디알데히드가 비산하기 쉬우며 약취의 관점에도 문제가 있다.

이와 같이 지방족 디알데히드의 경우에는 건열 연신 조건에서 열과 산소에 의해 산화되어 카복실산으로 전환되고, 연신할 때 일부의 가교가 일어나서 PVA 분자 사이를 고정시키며, 원하는 연신 배율이 얻어지지 않아 고강력 섬유가 획득되지 않고, 또한 건열 연신시에 분해에 의한 발연이나 분해 가스 등으로 인해 작업 환경의 오염이라는 문제점도 생기게 되지만, 말단이 아세탈화되어 있는 경우에는 건열 연신시에 거의 산화되지 않으며 상기한 문제점도 발생하지 않는다. 특히 탄소수 6 이상의 지방족 디알데히드의 아세탈화물인 경우에는 열적으로 특히 안정하며, 또한 상기한 바와 같이 건열 연신할 때 비산하는 경우도 거의 없다. 가교제로서 탄소수 6 이상의 지방족 디알데히드를 사용하는 경우에 비하여 당해 아세탈화물을 사용하는 경우에는, 획득되는 섬유의 인장강도는 PVA계 중합체의 중합도에 따르지만 모두 1g/d 이상의 높은 고강도 섬유로 된다.

특히 바람직한 탄소수 6 이상의 지방족 디알데히드의 아세탈화물의 구체적인 예로서는, 1,9-노난디알과 메탄올을 반응시켜 획득한 1,1,9,9-테트라메톡시노난 및 1,9-노난디알과 에틸렌 글리콜을 반응시켜 획득한 1,9-노난디알비스에틸렌아세탈 등을 들 수 있으며, 이들 아세탈화물은 섬유의 강도 저하를 억제하여 내열수성에서 효과적인 분자간 가교를 생성시키는 점에서 매우 우수하다. 또한, 이들 화합물으로써 이의 양쪽 말단이 함께 아세탈화된 화합물은 열에 매우 안정하며 특히 바람직하다.

본 발명에서 아세탈화물의 부착량으로서는 건열 연신사에 대해 0.3 내지 10중량%이며, 바람직하게는 0.7 내지 6중량%이다. 부착량이 0.3중량% 미만이면 가교 밀도가 적으므로 내열수성이 불충분해지고, 10중량%를 초과하면 분자 배향을 혼란시키거나 PVA계 중합체의 분해가 촉진되어 강도 저하를 일으키기 쉽다.



이어서, 고온\*양생 FRC의 보강 섬유로서 사용하는 경우에는 고강도를 유지하기 위해 아세탈화물을 함유하는 건조 처리후의 방사 원사를 220℃ 이상 260℃ 이하, 바람직하게는 240℃ 이상 255℃ 이하에서 전체 연신 배율이 15배 이상, 바람직하게는 17배 이상의 견열 연신을 실시한다. 본 명세서에서 말하는 전체 연신 배율이란, 건조 처리전에 실시하는 습연신의 연신 배율과 견열 연신의 연신 배율의 곱으로 나타낸 값이다. 전체 연신 배율이 15배 미만인 경우에는 본 발명이 목적으로 하는 고강력 섬유가 수득되지 않는다. 바람직하게는 습연신 배율 2 내지 5배에서 견열 연신 배율 3 내지 10배의 연신이다.

또한, 견열 연신 온도로서는 PVA계 중합체가 고중합도일수록 높게 하는 것이 바람직하며, 260℃를 초과하면, PVA계 중합체의 용융이나 분해가 일어나서 바람직하지 않다. 의류에서 사용하는 경우에는 FRC 정도의 고강도는 필요하지 않지만, 보다 가교도를 높이고 자유 상태(즉, 섬유가 자유롭게 수축될 수 있는 상태)에서 고온 염색에 견딜 만큼의 내열수성이 필요해진다. 이러한 경우, 연신 온도를 상기보다 5 내지 10℃ 낮게 하고, 이에 따라 전체 연신 배율도 낮아지고 분자 배향과 결정화를 억제함으로써 가교가 진행되기 쉬워서 내열수성이 매우 높은 것으로 된다.

이와 같이하여 수득한 탄소수 6 이상의 지방족 디알데히드의 아세탈화물을 함유하는 연신 섬유는 인장 강도가 10g/d 이상이다. 인장 강도가 10g/d 미만인 경우에는 그 후에 실시하는 가교 처리에 따라 섬유의 인장 강도가 크게 저하되므로 바람직하지 않다. 보다 바람직하게는 12g/d 이상의 인장 강도를 갖고 있는 경우이다. 또한, 이와 같이 하여 수득한 탄소수 6 이상의 지방족 디알데히드의 아세탈화물을 함유하는 연신 섬유는 시차 열분석으로 구한 결정 용해열이 130J/g 이하인 것이 바람직하다. 통상적으로 고강력 섬유는 섬유 결정화 및 배향이 진행되고 있으므로, 결정 용해열이 높아지는 경향이 있다. PVA계 섬유의 경우에도 동일하게 고강력 섬유는 결정 용해열이 높아지고 있으며, 통상적으로 고강력 PVA계 섬유에는 결정 용해열이 135J/g 이상으로 된다. 본 발명에서 규정하는 130J/g 이하라는 값은 종래의 고강력 PVA계 섬유에 비하여 약간 낮은 값으로 되어 있다. 즉, 본 발명에서 종래의 고강력 PVA계 섬유에 비하여 결정 용해열이 낮은 PVA계 섬유의 상태에서 가교 처리하는 것이 바람직하게 된다. 보다 바람직하게는 125J/g 이하 80J/g 이상이다. 이와 같이 결정 용해열이 낮은 PVA계 섬유를 가교 처리함으로써 섬유 내부까지 분자간 가교가 충분히 형성되어 내열수성이 보다 우수한 PVA계 섬유를 수득할 수 있게 된다.

구체적인 가교 처리로서는 황산을 함유하는 수용액속에서 탄소수 6 이상의 지방족 디알데히드의 아세탈화물을 함유하는 연신 섬유를 5 내지 120분 동안 침지하는 방법이 사용되며, 이러한 방법에 따라 PVA계 중합체의 수산기와 아세탈 화합물과의 사이에서 반응이 일어나고 분자간 가교가 생기게 된다. 또한, 이때 욕 중의 황산 농도(g/l)와 처리 온도(욕 온도)의 관계가 하기 수학적식(4)을 만족시키는 것이 필요하다.

수학적식 4

$$137/C^{0.05}-52 \leq T \leq 137/C^{0.05}-32$$

상기식에서,

C는 황산 수용액욕의 황산 농도(g/l)이고,

T는 처리온도(℃)이다.

처리 온도(T)가  $137/C^{0.05}-52$ 보다 낮은 경우에는 가교가 충분히 진행되지 않으며, 한편  $137/C^{0.05}-32$ 보다 높은 경우에는 강도 저하가 커진다. 보다 바람직하게는 하기 수학적식(5)을 만족시키는 경우이다.

$$137/C^{0.05}-48 \leq T \leq 137/C^{0.05}-35$$

상기한 수학적식(4)에서 규정한 황산 농도와 처리 온도의 관계식은 종래 공업적으로 PVA 섬유의 아세탈화에 채용되고 있는 일반적 조건에 비하여 황산 농도가 낮거나 처리 온도가 낮다. 본 발명 방법에서는 이와 같이 종래부터 채용되고 있는 조건과는 상이한 조건을 채용하며, 이러한 조건을 채용하는 동시에 상기한 특수 가교제를 사용함으로써 섬유의 내부까지 가교 반응이 충분히 진행되고 170℃ 이상의 오토를 레이크 양생에 견딜 수 있는 놀랄 만한 내열수성이 얻어진다. 또한, 수학적식(4)의 범위에서 고온 저농도 황산 처리함으로써 자유 상태에서 120℃의 염색에 견디는 섬유가 수득된다. 또한, 가교 처리할 때에는 황산과 함께 포르말린을 첨가하여 포르말화를 동시에 일으킬 수 있다. 또한, 소량의 염화아연이나 계면활성제 등을 첨가하여 가교를 촉진시킬 수 있다.

본 발명에서 가교 처리는 섬유를 소정의 길이, 예를 들면, 섬유가 스테이플로서 이용되는 경우에는 15 내지 100mm의 길이로, 또한 시멘트 보강용 섬유 등의 숏커트 섬유로서 사용되는 경우에는 2 내지 15mm의 길이로 절단한 후에 실시하는 것이 섬유의 내열수성을 높이는 데 바람직하다. 가교된 후에 섬유를 절단하면, 절단된 단면은 섬유 둘레면에 비하여 가교 정도가 낮으며, 가혹한 습열 조건에서는 절단된 단면으로부터 PVA가 용출되는 문제가 생기지만, 절단된 후에 가교 처리를 실시하면, 절단된 단면도 섬유 둘레면과 동일하게 가교가 충분히 실시되므로, 가혹한 습열 조건에서도 절단된 단면으로부터 PVA가 용출되지 않는다.

이러한 방법으로 수득한 PVA계 섬유는 하기 수학적식(1) 내지 (3)을 동시에 만족시킨다.

수학적식 1

$$CI \geq 86.5-2 \times 10^{-6} \times (DT)^{5.8}$$

수학식 2

$$CI \geq 75$$

수학식 3

$$DT \geq 5g/d$$

상기식에서,

CI는 내부 가교지수이고,

DT는 성유의 인장강도이다.

상기 수학식(1) 및 (2)를 만족시킬 수 없는 경우에는 170℃ 이상의 오토클레이브 양생이나 120℃의 자유 상태에서의 열색 처리에 견디는 것이 곤란하며, 또한 상기 수학식(3)을 만족시킬 수 없는 경우에는 강도가 요구되는 시멘트 보강은 물론, 의류용에서도 PVA 성유의 특징이 감소되어 이용 가치가 없는 것으로 된다. 보다 바람직하게는 하기 수학식(6) 내지 (8)을 만족시키는 경우이다.

$$CI \geq 90 - 2 \times 10^{-6} \times (DT)^{5.8}$$

$$CI \geq 80$$

$$DT \geq 5g/d$$

특히 PVA계 성유는 자유 상태에서의 열색 처리에서 수축이나 용해가 일어나기 쉬우며 CI ≥ 90이 바람직하다. 한편, 오토클레이브와 같이 시멘트 속에서 성유가 고정되어 있는 경우에는 CI ≥ 80에서 DT ≥ 14g/d로 고강도인 것이 바람직하다. 단, CI 99에서 DT 25g/d를 만족시키는 성유를 공업적으로 제조하는 것이 곤란하다.

또한, 본 발명의 가교된 PVA계 성유는 시차 열분석으로 구한 결정 용해열이 105J/g 이하인 것이 바람직하다. 105J/g 이하임으로써 성유내의 가교가 충분하면서 동시에 균일하게 실시되는 것을 의미하고, 105J/g를 초과하는 경우에는 내부까지 가교가 진행되지 않아 내열수성이 저하된다. 보다 바람직하게는 100J/g 이하이다. 단, 50J/g 미만의 성유는 열수 속에서의 수축율이 높아진다는 점에서 문제가 있으며, 따라서 50J/g 이상이 바람직하다.

본 발명에서 수득한 PVA계 성유는 고온 양생 FRCL나 내수성이 필요한 일반 산업자재 또는 고온 열색이 가능한 의류에 사용되고 있다.

하기에 본 발명을 실시예 및 비교실시예에 따라 상세하게 설명한다. 실시예 및 비교실시예에서 %나 부는 특별한 조건이 없는 경우는 중량에 기초한 값을 의미한다. 또한 본 발명에서 각종 물성치는 하기의 방법에 따라 측정된 값이다.

#### 1. PVA계 중합체의 점도 평균 중합도(P)

JIS K-6726에 기초하여 30℃에서 PVA계 중합체의 묽은 수용액의 비점도( $\eta_{sp}$ )를 5점 측정하고 하기 수학식(9)에 따라 극한 점도 $[\eta]$ 를 구하고 다시 하기 수학식(10)에 따라 점도 평균 중합도 P를 산출한다.

또한, 시료인 미가교 연신성유를 1 내지 10g/ℓ의 농도로 되도록 140℃ 이상의 물에 가압 용해시키는데, 완전 용해되지 않는 겔 물질이 소량 생성되는 경우에는 이러한 겔 물질을 5μm 유리 필터로 여과하고 당해 여과액의 점도를 측정한다. 또한, 이때 수용액 농도는 잔사인 겔 물질 중량을 시료 중량에서 뺀 보정치를 사용하여 산출한다.

$$[\eta] = \lim(c \rightarrow 0) \eta_{sp}/c$$

$$P = ([\eta] \times 10^4 / 8.29)^{1.613}$$

#### 2. 지방족 디알데하드의 아세탈화물의 함유량

미가교 연신사를 140℃ 이상의 중수소화된 디메틸설폭사이드에 용해시키고 NMR을 사용하여 PVA계 중합체의 CH<sub>2</sub>기 피크에 대한 아세탈화물의 피크 면적비를 산출하여 함유량을 구한다.

#### 3. 내부 가교지수(CI)

시료 약 1g을 6mm로 절단하여 중량 W<sub>1</sub>을 정밀하게 칭량하고 인공 시멘트 수용액[KOH를 3.5g/ℓ, NaOH를 0.9g 및 Ca(OH)<sub>2</sub>를 0.4g/ℓ 용해시킨 수용액] 100cc와 함께 내압 스테인레스 포트에 넣어 밀전한 다음, 150℃에서 2시간 동안 처리한다. 이어서, 잔사를 여과지로 여과한 다음, 건조시켜 잔사 중량 W<sub>2</sub>를 측정하고 수학식 CI=W<sub>2</sub>/W<sub>1</sub>×100을 사용하여 CI를 산출한다.

4. 결정 융해열:  $\Delta H$ (J/g)

시료 약 10mg을 정밀하게 칭량하여 자유 상태에서 개방형 용기에 넣고, 퍼킨 열머사제 DSC-2C형을 사용하고 질소 가스 대기하에서 승온 속도 10℃/분으로 실온으로부터 280℃까지 측정하고 결정 융해 흡열 피크의 면적으로부터  $\Delta H$ (J/시료 1g)를 구한다.

## 5. 섬유 인장강도(그램/데니어: g/d)

JIS L-1015에 준하여, 미리 습도 조절한 단섬유를 시험 길이 10cm가 되도록 두꺼운 종이에 붙이고 25℃ × 60% RH에서 12시간 동안 방치한 다음, 인스트론 1122에서 2kg용 처크(chuck)를 사용하고 초기 하중 1/20g/d 및 인장 속도 50%/분에서 파단 강도(즉, 인장 강도)를 구하고  $n \geq 10$ 의 평균치를 채용한다. 데니어(d)는 1/20g/d이고 하중하에서 30cm 길이로 절단하고 중량법에 따라  $n \geq 10$ 의 평균치로 나타낸다. 또한, 데니어 측정후의 단섬유를 사용하여 인장 강도를 측정하고 1개씩 데니어와 대응시킨다. 또한, 섬유 길이가 짧아 시험 길이 10cm를 취할 수 없는 경우에는 최대 길이를 시료 길이로 하여 상기 측정 조건에 따라 측정한다.

## 6. 내오토클레이브성(슬레이트판의 습윤 굴곡 강도 WBS)

4 내지 8mm의 길이로 절단된 PVA계 합성 섬유를 하책 머신으로 당해 섬유 2중량부, 펄프 3중량부, 실리카 38중량부, 시멘트 57중량부의 배합으로 습식 초조(抄造)하고 50℃에서 12시간 동안 일시 양생한 다음, 150℃ × 20시간, 160℃ × 15시간, 170℃ × 15시간, 180℃ × 10시간 중의 어느 하나의 조건에서 오토클레이브 양생하고, 슬레이트판을 제작한 다음, JIS K-6911에 준하여 1일 동안 수중에서 침지한 후에 습윤되어 있는 상태에서 굴곡 강도를 측정한다.

## 7. 열수 안정 온도

무인장하에서 가교 섬유 또는 직물 약 1g과 물 약 200cc를 미니 컬러 영색기(텍상기엔 제품)에 넣고 30분 동안에 110℃까지 승온시키고 110 내지 130℃까지 5℃ 간격으로 각 40분 동안 처리한 후에 섬유 상태를 육안 판정하여 수축이나 교착이 없는 최고 온도를 열수 안정 온도로 한다.

실시에 1, 2 및 비교실시에 1, 2

점도 평균 중합도가 1,700(실시에 1) 및 3500(실시에 2)이고 비누화도가 모두 99.5몰%인 PVA를 각각 농도 15중량%(실시에 1) 및 11중량%(실시에 2)로 되도록 디메틸설폭사이드(DMSO)에 110℃에서 용해시키고, 수득된 각 용액을 1000 호울의 노즐로부터 토출시키고 메탄올/디메틸설폭사이드=6/4(중량비)로 이루어진 7℃의 용고욕에서 습식 방사한다. 또한, 40℃의 메탄올 욕에서 4배로 습연신한 후에 메탄올로 당해 용매를 거의 전부 제거한다. 최후의 메탄올 추출욕에 1,9-노난디알의 양쪽 말단 알데히드를 메톡시화한, 비정인 약 300℃인 1,1,9,9-테트라메톡시노난을 4중량% 함유하도록 첨가하여 균일한 용액으로 한 다음, 섬유를 1.5분 동안 체류시켜 메탄올 함유 섬유의 내부 및 표면에 아세탈 화합물을 함유시키고 120℃에서 건조시킨다. 수득된 섬유 원사를 실시에 1에서는 170℃, 200℃ 및 230℃의 세 부분으로 이루어진 열풍로에서 전체 연신배율 17.2배의 건열 연신을 실시하고, 실시에 2에서는 170℃, 210℃ 및 240℃의 세 부분으로 이루어진 열풍로에서 전체 연신 배율 17.5배의 건열 연신을 실시하여 약 1800데니어/1000필라멘트의 멀티필라멘트를 수득한다. 이어서, 양쪽 연신사를 황산 20g/l의 70℃ 수용액에 30분 동안 침지시켜 가교 반응을 일으킨다( $C=20g/l$ 에서  $T=70^\circ C$ 일 때,  $130/C^{0.05}=117.9^\circ C$ ).

실시에 1 및 2에서 건열 연신시의 발연 및 냄새는 거의 느껴지지 않으며 작업 환경상의 문제는 전혀 없었다.

비교실시에 1로서 실시에 1의 방법에서 1,1,9,9-테트라메톡시노난 대신에 비정인 약 240℃인 1,9-노난디알을 사용하여 연신하는데, 연신할 때 1,9-노난디알의 일부가 산화되어 카복실산으로 되고 산성으로 되기 때문에 전체 연신 배율은 16.5배로 저하되었다. 또한, 연신할 때 발연과 냄새가 있으며 작업 환경상의 문제점이 있었다.

또한, 비교실시에 2로서 실시에 2의 방법에서 1,1,9,9-테트라메톡시노난을 함유하지 않는 연신사(전체 연신 배율 17.5배)를 사용하고 포르말린 100g/l + 황산 80g/l의 수용액에서 80℃ × 60분 동안 침지시켜 포르말화 반응을 일으킨다. 슬레이트판 평가의 경우는 각 가교사를 6mm로 절단하여 사용한다.

상기한 실시에 및 비교실시에에서 수득한 섬유의 평균 중합도나 물성 등을 표 1에 기재한다.

[표 1]

	실시에 1	실시에 2	비교실시에 1	비교실시에 2
PVA 중합도	1700	3500	1700	3500
가교제 함량(%)	2.4	2.0	1.1	-
가교전 섬유 결정 융해열(J/g)	125	128	124	128
가교전 인장강도(g/d)	16.5	19.2	15.1	19.5
가교후 인장강도(DTg/d)	14.7	17.5	13.4	14.8
(DT) <sup>5.8</sup> ( $\times 10^6$ )	5.89	16.2	3.45	6.13
내부 가교지수(CI)	82.2	84.9	70.1	51.5
가교후 섬유 결정 융해열(J/g)	101	94	110	119

WBS 160℃ 180℃	150℃ (kg/cm <sup>2</sup> ) 170℃	294	340	270	191
		266	328	195	*
		225	319	*	*
		160	261	*	*

\*은 150kg/cm<sup>2</sup> 미만이며, 보강 섬유를 첨가한 효과가 전혀 얻어지지 않는 경우를 의미한다.

#### 실시예 3 및 비교실시예 3

점도 평균 중합도가 8000이며 비누화도가 99.9%인 PVA계 중합체를 농도 8중량%로 되도록 170℃에서 에틸렌 글리콜에 용해시킨다. 수득된 용액을 400 호울의 노즐로부터 토출시키고 건습식 방사 방법으로 메탄올/에틸렌 글리콜=7/3으로 이루어진 0℃의 응고욕에서 급냉 질화시킨다. 다시 40℃ 메탄올 욕에서 4배 습연시킨 다음, 메탄올로 당해 용매를 거의 전부 제거한다. 최후의 메탄올 추출욕에 1,9-노난디알의 양쪽 말단 알데히드를 에틸렌 글리콜로 아세탈화하여 수득한, 비점이 330℃인 1,9-노난디알-비스에틸렌 아세탈을 8중량%의 욕으로 되도록 첨가하여 균일한 용액으로 한 다음, 섬유를 2분 동안 채류시켜 섬유의 내부 및 표면에 아세탈 화합물을 함유시키고 130℃에서 건조한다.

수득된 방사 원사를 180℃ 및 248℃의 두 부분으로 이루어진 복사로에서 전체 연신 배율 19.4배로 되도록 연신하여 점도 평균 중합도 8200 및 아세탈 화합물 함유량 3.7%의 1000d/400필라멘트로 이루어진 멀티필라멘트를 수득한다. 이어서 연신사를 6mm로 절단한 다음, 황산을 10g/l의 농도로 함유하는 75℃ 수용액 속( $137/C^{0.05}=122.1$ )에 30분 동안 침지시켜 가교 반응을 진행시킨다. 수득된 가교 섬유는 내부 가교지수가 85.6이고 인장 강도가 19.5g/d[(DT)<sup>5.8</sup>=30.4×10<sup>6</sup>]이며 180℃의 오토클레이브 처리로도 WBS는 295kg/cm<sup>2</sup>로서 성능이 대단히 우수하다. 또한, 상기한 열연신 처리시에도 발연이나 냄새등의 문제가 일체 없으며 작업 환경이 오염되는 것은 전혀 없었다.

비교실시예 3으로서 1,9-노난디알-비스에틸렌아세탈 대신에 인산을 0.05중량%로 욕에 첨가하고 실시예 3과 동일하게 건열 연신하여 산 가교만의 섬유를 수득하는데, 내부 가교지수 47.8 및 섬유 인장강도 16.9g/d로서 실시예 3의 결과보다 훨씬 열등하였다.

#### 실시예 4 및 비교실시예 4 내지 5

실시예 2에서 1,1,9,9-테트라메톡시노난 대신에 1,6-헥산디알의 양쪽 말단 알데히드를 메탄올로 아세탈화하여 수득한 1,1,6,6-테트라메톡시헥산(비점 약 350℃)을 5중량% 사용하는 이외에는 동일한 방법을 사용하여 가교 PVA 섬유를 수득한다(실시예 4). 본 실시예에서도 건열 연신할 때 발연 및 냄새는 거의 느껴지지 않으며 작업 환경상의 문제는 전혀 없었다.

또한, 실시예 2에서 1,1,9,9-테트라메톡시노난 대신에 말론알데히드의 양쪽 말단 알데히드를 메탄올로 아세탈화하여 수득한 1,1,3,3-테트라메톡시프로판(비점 약 185℃)을 5중량% 사용하는 이외에는 동일한 방법을 사용하여 가교 PVA 섬유를 수득한다(비교실시예 4).

또한 실시예 2에서 1,1,9,9-테트라메톡시노난 대신에 글루타르알데히드의 양쪽 말단을 메탄올로 아세탈화하여 수득한 1,1,5,5-테트라메톡시펜탄(비점 250℃)을 5중량% 사용하는 이외에는 동일한 방법을 사용하여 가교 PVA 섬유를 수득한다(비교실시예 5).

이들 실시예 및 비교실시예에 따라 수득되는 섬유의 물성치를 하기 표 2에 기재한다.

[표 2]

	실시예 4	비교실시예 4	비교실시예 5
PVA 중합도	3500	3500	3500
가교제 함량(%)	3.5	2.1	3.2
가교전 섬유 결정 용해열(J/g)	128	128	128
가교전 인장강도(σ/d)	18.5	18.3	18.1
가교후 인장강도(DTg/d)	16.1	15.5	15.3
(DT) <sup>5.8</sup> (×10 <sup>6</sup> )	9.99		
내부 가교지수(CI)	83.9	71.1	72.5
가교후 섬유 결정 용해열(J/g)	98	115	110
WBS 160℃ 180℃	150℃ (kg/cm <sup>2</sup> )	328	289
	170℃	321	266
		306	209
		242	172
			165

#### 실시예 5

점도 평균 중합도가 4,000인 완전 비누화 PVA를 농도 12%로 되도록 DMSO에 용해시키고 수득된 용액을 400호울의 노즐로부터 토출시키고 메탄올/DMSO=7/3(중량비)으로 이루어진 7℃의 응고욕에 습식 방사한다. 다시 메탄올 욕에서 4배 습연시킨 후에 메탄올로 당해 용매를 거의 전부 제거한다. 최후의 메탄올

추출욕에 1,1,9,9-테트라메톡시노난을 5중량%로 함유하도록 첨가하고 섬유 내부 및 표면에 아세탈화물을 함유시키고 120℃에서 건조한다. 수득된 방사 원사를 170℃, 200℃ 및 235℃의 세 부분으로 이루어진 열풍로에서 전체 연신 배율 16.0배의 견열 연신을 실시하여 1,500데니어/400필라멘트로 이루어진 멀티필라멘트를 수득한다. 연신사의 결정 융해열은 122J/g, 인장 강도는 17.2g/d이고 테트라메톡시노난 함유량은 3.9중량%이다. 이어서 당해 연신사를 8mm로 절단하고 황산 80g/ℓ [(80)<sup>0.05</sup>=1.245]로서 70℃×20분 동안 처리하여 가교 반응을 일으킨다. 수득된 가교사는 결정 융해열이 90J/g, 내부 가교지수가 88.4 및 인장 강도가 14.1g/d이고 [(DT)<sup>5.8</sup>=4.63×10<sup>6</sup>], 180℃의 오토클레이브 처리후의 WBS는 256kg/cm<sup>2</sup>로서 내습 열성이 있는 고강도 PVA계 섬유로 된다. 본 실시예에서도 견열 연신시의 발연 및 냄새는 거의 느껴지지 않으며 작업 환경상의 문제는 전혀 없었다.

#### 실시예 6 및 비교실시예 6 내지 7

점도 평균 중합도가 1,700이며 비누화도가 99.5몰%인 PVA를 농도 17중량%로 되도록 DMSO에 100℃에서 용해시키고 수득된 용액을 0.12ℓ×60호물의 노즐로부터 토출시키고 메탄올/DMSO=7/3중량비 및 10℃의 응고욕에서 습식 방사한다. 다시 40℃ 메탄올 욕에서 3.5배 습연신한 후에 최후의 메탄올 추출욕에 1,1,9,9-테트라메톡시노난을 2중량%로 되도록 첨가하고 120℃에서 건조한다. 수득된 방사 원사를 170℃ 및 200℃의 두 부분으로 이루어진 복사로에서 총 연신 배율 10배로 되도록 연신하여 195데니어/60필라멘트의 멀티필라멘트를 수득한다. 연신사의 결정 융해열은 115J/g, 인장 강도는 12.6g/d이고 테트라메톡시노난의 함유량은 1.3중량%이다. 이어서 당해 연신사에 80T/m의 가연을 하여 타래 모양으로 하고 테트라메톡시노난 5g/ℓ + 황산 1.5g/ℓ + 도데실벤젠설포나트륨 0.5g/ℓ의 수분산액에 욕비 1:50으로 되도록 미니 칼러 염색기에 투입한다 [(1.5)<sup>0.05</sup>=1.02]. 60℃로부터 1시간에 걸쳐 98℃로 하고 당해 온도에서 30분 동안 가교 처리한 후에 수세하고 60℃에서 건조한다. 가교사의 결정 융해열은 81J/g으로 저하되고 CI는 91.8로서 섬유 내부까지 가교가 진행되어 있음을 나타낸다. 섬유 인장강도는 9.1g/d [(DT)<sup>5.8</sup>=0.365×10<sup>6</sup>]로 낮아지지만, 무긴장하의 열수 안정 온도는 120℃이며 의류용 섬유로서 사용할 수 있는 것으로 판단된다. 본 실시예에서도 견열 연신시의 발연 및 냄새는 거의 느껴지지 않으며 작업 환경상의 문제는 전혀 없었다.

비교실시예 6 내지 7은 실시예 5에서 가교 처리조건으로서 황산 농도를 20g/ℓ (137/20<sup>0.05</sup>=117.9)에서 처리욕 온도를 98℃로 변경하는 경우(비교실시예 6) 및 황산 농도를 10g/ℓ (137/10<sup>0.05</sup>=122.1)에서 처리욕 온도를 110℃로 변경하는 경우(비교실시예 7)이다. 비교실시예 6의 경우에는 처리욕 온도치고는 황산 농도가 높으므로, 섬유 물성은 CI가 94.1이고 인장 강도(DT)가 4.5g/d였다. 한편, 비교실시예 7의 섬유의 경우에는 황산 농도치고는 처리욕 온도가 높으므로, 수득된 섬유 물성은 CI가 95.2이고 인장 강도(DT)가 3.8g/d였다.

#### 산업상 이용가능성

본 발명에서 아세탈화제로서 사용하는 탄소수 6 이상의 지방족 디알데히드의 아세탈화물은 비점이 높기 때문에 열연신할 때 비산이나 냄새, 열분해가 없으며 열연신 전에 섬유 내부까지 당해 아세탈화제를 섬유 내부에 침투시키고 열연신 후에 비교적 온화한 가교처리 조건하에서 분자간 가교를 발생시킴으로써 종래에는 없던 고강력이면서 내습열성이 우수한 PVA계 섬유가 수득된다.

본 발명의 섬유는 로우프, 어망, 텐트, 토목 시트 등의 일반 산업자재는 물론, 고온 오토클레이브 양생이 실시되는 오토클레이브 양생 시멘트 보강재 분야 및 폴리에스테르 섬유와 혼방하여 분산염료 등으로 고온 염색되는 의류 소재 등의 분야 등에서 폭넓게 이용할 수 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

탄소수 6 이상의 지방족 폴리알데히드의 아세탈화물로 가교되어 있고 내부 가교지수(CI)와 섬유의 인장 강도(DT)가 하기 수학적식(1) 내지 (3)을 만족시키고 있는 폴리비닐 알콜계 섬유.

##### 수학적식 1

$$CI \geq 86.5 - 2 \times 10^{-6} \times (DT)^{5.8}$$

##### 수학적식 2

$$CI \geq 75$$

##### 수학적식 3

$$DT \geq 5g/d$$

##### 청구항 2

제1항에 있어서, 탄소수 6 이상의 지방족 폴리알데히드의 아세탈화물이 노난디알의 아세탈화물인 폴리비닐 알콜계 섬유.

##### 청구항 3

제1항에 있어서, 시차 열분석으로 구한 결정 융해열이 105J/g 이하인 폴리비닐 알콜계 섬유.

##### 청구항 4

폴리비닐 알콜계 중합체 용액을 방사하고 습연신하여 수득한 폴리비닐 알콜계 섬유에 탄소수 6 이상의 지방족 폴리알데히드의 아세탈화물을 함유시킨 다음, 건열 연신시켜 섬유의 인장강도를 10g/d 이상으로 하고, 이어서 하기 수식식(4)를 만족시키는 황산 수용액 욕에서 처리함을 특징으로 하는 폴리비닐 알콜계 섬유의 제조방법.

수식식 4

$$137/C^{0.05}-52 \leq T \leq 137/C^{0.05}-32$$

상기식에서,

C는 황산 수용액욕의 황산 농도(g/l)이며,

T는 처리 온도(℃)이다.

청구항 5

제4항에 있어서, 탄소수 6 이상의 지방족 폴리알데히드의 아세탈화물이 노난디알의 아세탈화물인 폴리비닐 알콜계 섬유의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 건열 연신한 섬유를 절단 섬유로 한 다음, 황산 함유 욕에서 처리하는 폴리비닐 알콜계 섬유의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 건열 연신한 후에 또한 황산 수용액 욕에서 처리하기 전에, 폴리비닐 알콜계 섬유의 시차 열분석으로 구한 결정 용해열이 130J/g 이하인 폴리비닐 알콜계 섬유의 제조방법.

도면

도면1

